

UNIVERSIDAD METROPOLITANA DE CIENCIAS DE LA EDUCACIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Métodos de extracción del Imidacloprid desde distintos tipos de
muestras: una revisión sistemática de la literatura

TESINA PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADO EN EDUCACIÓN QUÍMICA Y
PEDAGOGÍA EN QUÍMICA MENCIÓN EN EDUCACIÓN EN ASTRONOMÍA

Autora:
Paulina Pedemonte Cartes

Profesora Guía:
Lizethly Cáceres Jensen

SANTIAGO DE CHILE, Mayo 2023

UNIVERSIDAD METROPOLITANA DE LAS CIENCIAS DE LA EDUCACIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

INFORME DE APROBACIÓN

TESINA Y EXAMEN DE TÍTULO

Se informa a la Dirección del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Básicas que la Tesina y Examen de Título presentados por la candidata

Paulina Bernardita Pedemonte Cartes

Han sido aprobados por la comisión informante de Tesina y Examen de Título como requisito para optar al Grado de Licenciado en Educación Química, y Título de Profesor de Química con Mención en Educación en Astronomía, en el Examen de Defensa de Tesina rendido el día de de 2023.

Profesor Guía Tesina

Lizethly Cáceres Jensen

.....

Profesor Informante Tesina

.....

HOJA DE AUTORIZACIÓN Y AUTORES

2023, Paulina Bernardita Pedemonte Cartes

Se autoriza la reproducción total o parcial de este material, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, siempre que se haga la referencia bibliográfica que acredite el presente trabajo y sus autores.

AGRADECIMIENTOS

TABLA DE CONTENIDO

<i>AGRADECIMIENTOS</i>	3
<i>RESUMEN</i>	6
<i>ABSTRACT</i>	7
<i>INTRODUCCIÓN</i>	8
Estudios de ecosistemas afectados	11
Métodos de extracción	12
Método Deep Eutectic Solvents (DES).....	12
Método Soxhlet.....	13
Método QuEChERS.....	13
Método Liquid – Liquid Extraction (LLE)	13
Método Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME).....	14
Método Solid phase extraction (SPE).....	14
Contexto educativo	16
<i>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</i>	17
OBJETIVO GENERAL	18
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
<i>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</i>	19
<i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	27
Matriz polen	27
Matriz abejas	29
Matriz miel	32
Matriz suelo	37
Propuesta didáctica	44
<i>CONCLUSIONES</i>	54
<i>PROYECCIONES</i>	55
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	56

<i>ANEXO 1</i>	65
<i>ANEXO 2</i>	78
<i>ANEXO 3</i>	79

RESUMEN

La utilización de plaguicidas a nivel mundial va en aumento en función de la demanda de alimentos que consumimos a diarios, donde las grandes industrias utilizan agroquímicos para generar una mayor producción. Con base en lo anterior, el presente trabajo de investigación tuvo como objetivo principal proponer un método de extracción y cuantificación de Imidacloprid (IMI) en distintas matrices (suelo, miel, polen y abejas). En este sentido, i) se realizó una revisión sistemática de literatura en dos bases de datos Web of Science (WoS) y Scopus considerando artículos publicados entre los años 2009 – 2022 correspondientes a las técnicas de extracción de IMI desde las diferentes matrices previamente indicadas para lo cual se aplicaron criterios de exclusión para descartar los artículos que no cumplieran con el idioma, criterios temáticos como los tipos de matriz y los instrumentos de medición (HPLC -DAD/UV o MS-MS); y ii) se elaboró una propuesta didáctica, a partir del curado de datos de los resultados obtenidos de la revisión sistemática de literatura, enfocada en un módulo para la carrera de Licenciatura en química y pedagogía en Química (con mención) aplicable a estudiantes de 3° y 4° medio en Ciencias para la ciudadanía específicamente en la unidad 1: Bienestar y salud, considerando contenidos como la utilización de plaguicidas e interacción intermoleculares e intramoleculares, como formación de enlaces, interacción dipolo, etc.

Esta investigación propuso un método de extracción y cuantificación simultánea del IMI desde distintas matrices mediante la revisión sistemática, el uso del método QuEChERS y cuantificación HPLC – MS/MS y HPLC – DAD. Además, se diseñó un módulo de trabajo interdisciplinar, en el cual se permite el desarrollo de una problemática medioambiental real a través del aprendizaje basado en problema y la aplicación de TIC.

PALABRAS CLAVES: Extracción, cuantificación, impacto medioambiental, revisión sistemática, resolución de problemas socio-científicos.

ABSTRACT

The use of pesticides worldwide is increasing based on the demand for food that we consume daily, where large industries use agrochemicals to generate greater production. Based on the above, the main objective of this research work was to propose a method of extraction and quantification of Imidacloprid (IMI) in different matrices (soil, honey, pollen and bees). In this sense, i) a systematic review of the literature was carried out in two Web of Science (WoS) and Scopus databases considering articles published between the years 2009 - 2022 corresponding to IMI extraction techniques from the different matrices previously indicated for for which exclusion criteria were applied to discard the articles that did not comply with the language, thematic criteria such as the types of matrix and the measurement instruments (HPLC -DAD/UV or MS-MS); and ii) a didactic proposal was prepared, based on the data curation of the results obtained from the systematic literature review, focused on a module for the Bachelor's degree in Chemistry and Chemistry Pedagogy (with mention) applicable to 3rd and 4th grade students in Citizenship Sciences specifically in unit 1: Well-being and health, considering contents such as the use of pesticides and intermolecular and intramolecular interaction, such as bond formation, dipole interaction, etc.

This research proposed a method for simultaneous extraction and quantification of IMI from different matrices through systematic review, the use of the QuEChERS method, and HPLC-MS/MS and HPLC-DAD quantification. In addition, an interdisciplinary work module was designed, in which the development of a real environmental problem is allowed through problem-based learning and the application of TIC.

KEYWORDS: Extraction, quantification, environmental impact, systematic review, socio-scientific problem resolution

INTRODUCCIÓN

Debido al aumento de la población la demanda de alimentos a nivel mundial es cada vez mayor, siendo el campo agrícola una fuente vital para la producción de los alimentos de consumo tanto como para los seres humanos, como los animales de las zonas ganaderas (Jobbágy et al., 2021). Según la información reportada por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO por sus siglas en inglés Food and Agriculture Organization) el 38% de la tierra mundial esta destinada a la agricultura y la comercialización de dichos productos, los cuales se necesitan producir en grandes cantidades y de manera constante (FAO, 2020). Esto último conlleva a la utilización de agroquímicos, los cuales, se definen como sustancias o mezcla de sustancias químicas, de origen sintético o natural y diversa estructura, actividad biológica y grados de toxicidad, utilizadas con el fin de prevenir, controlar o eliminar la presencia de seres vivos, y/o nutrir el suelo que permitan mejorar el rendimiento de la explotación agrícola (Muzlera & Salomón). Según su función se clasifican en: (Ecuador, 1963) fungicidas, fito reguladores, herbicidas, acaricidas e insecticidas.

Estos productos son muy utilizados a nivel mundial y conllevan un impacto medio ambiental, tanto para las especies objetivas y no objetivas y/o hacia el entorno cercano, ya sean suelos, napas subterráneas o lugares de masas de agua que se encuentren cercano al territorio como son las lagunas o ríos aledaños, siendo estos entornos y especies que se encuentran en el ecosistema expuestas a estos agroquímicos los cuales nos permiten conocer el impacto medio ambiental, es por ello, que nos centraremos en los insecticidas y específicamente en los suelos.

Según La Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés United States Environmental Protection Agency) los insecticidas son agroquímicos que se utilizan para el control de insectos, ya sea, matándolos o impidiendo que se involucren en la destrucción y/o contaminación de cultivos, los cuales se clasifican en función de su estructura y su modo de acción. (EPA).

En cuanto a su estructura, se encuentran: organo clorados/fosforados/sulfurados/estaños, piridazinonas/quinazolinas, sinergistas/activadores, antibióticos /fumigantes, benzoilureno y neonicotinoides. Este último es una clasificación de los insecticidas derivado de la nicotina, por lo tanto, se consideran plaguicidas neuroactivos (Chen et al., 2021). Dentro de las características que podemos evidenciar de ellos, es que son de naturaleza sistemática y que en general son altamente solubles en agua. Al ser sistemáticos pueden ser absorbidos por las plantas y transportados a través de los tejidos vegetales (Bonmatin et al., 2015).

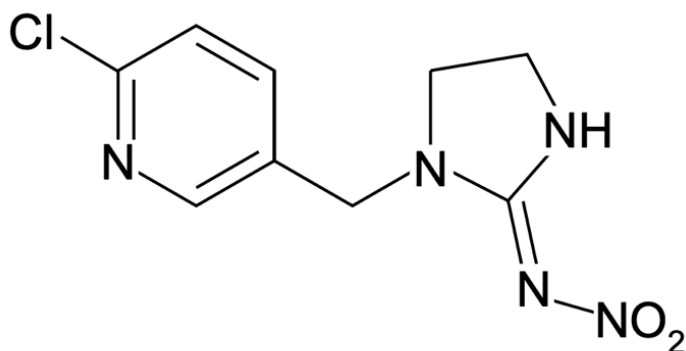
Al ser un neuroactivo, los neonicotinoides pueden actuar sobre el receptor nicotínico de acetilcolina (nAChR), uniéndose permanente a las células nerviosas, bloqueando la neurotransmisión y provocando una sobre estimulación nerviosa (Olivares-Castro et al., 2021). Si nos centramos netamente en la aplicación de estos insecticidas, puede ser recubriendo las semillas para prevenir plagas en los almacenamientos o directamente sobre los suelos para controlar a los insectos chupadores de plantas, como lo son los pulgones u oniscídeos (cochinillas de humedad) (Jeschke et al., 2011), pero a su vez recientes investigaciones científicas mencionan altas evidencias de los residuos ambientales que provocan la utilización de estos neuroactivos.

La clasificación de los neonicotinoides tiene relación en función a su estructura, en la cual pueden ser acíclicos como el Nitenpitam, Acetamiprid, Clotianidina, Dinotefuran o los heterocíclicos como Nitiazina, Tiacloprid, Tiametoxam e Imidacloprid (IMI). (Estrada Atehortúa et al., 2016). Los más utilizados a nivel mundial corresponden al Tiametoxam, seguido del IMI (Shrawan Kumar et al., 2021) en donde IMI es un insecticida de amplio espectro, con buena actividad sistémica y de contacto, el cual se utiliza en muchos cultivos alimentarios, césped y plantas ornamentales para el control de termitas y pulgas (Sheets, 2010).

En la tabla 1 se muestran las características más relevantes del IMI y en la figura 1 podemos encontrar su estructura molecular.

Figura 1.

Estructura química del insecticida Imidacloprid (IMI)



Fuente: (Papp, 2014)

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del insecticida imidacloprid (IMI) y su respectiva estructura.

Nombre pesticida [CAS RN]	Formula	Masa molar (g·mol ⁻¹)	Uso y APPR ^a	pK_a ^b	K_{ow} ^c	S_{SO} ^d (g L ⁻¹)	S_w ^e (g L ⁻¹)	DT_{50} ^f (días)
Imidacloprid 1-(6-cloro-3piridilmetil)- Nnitroimidazolidin- 2-ilidenamina [138261-41-3]	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255,66	Insecticida sistémico, con acción de contacto e ingestión, recomendado para el control de pulgones, chanchitos blancos, conchuelas y otras plagas en frutales, vides, hortalizas y cereales. APPR terrestre 8 – 35 g h ⁻¹ L ⁻¹ y para uso aéreo 30- 40 g ha ⁻¹	Sin disociación	0,57 a pH 7.0	67 en DCM* 0.69 en C ₆ H ₅ CH ₃ * 0.1 en C ₆ H ₁₄ 2.3 en C ₃ H ₈ O*	0,61 a 20°C	191 (en condiciones aérobicas)

^aAPPR= tasa de aplicación; ^b pK_a =constante de disociación; ^c K_{ow} =coeficiente de partición octanol/agua; ^d S_{SO} = Solubilidad en solventes orgánicos; ^e S_w = Solubilidad en agua; ^f DT_{50} = Tiempo de vida media en el suelo
* Todas las solubilidades fueron medidas a 20°C; DCM: Diclorometano; C₆H₅CH₃: Tolueno ; C₆H₁₄:n- hexano; C₃H₈O: 2-propanol

Nota. La información presente en esta tabla fue adaptada de (Lewis et al., 2016)

Fuente: Elaboración propia

Estudios de ecosistemas afectados

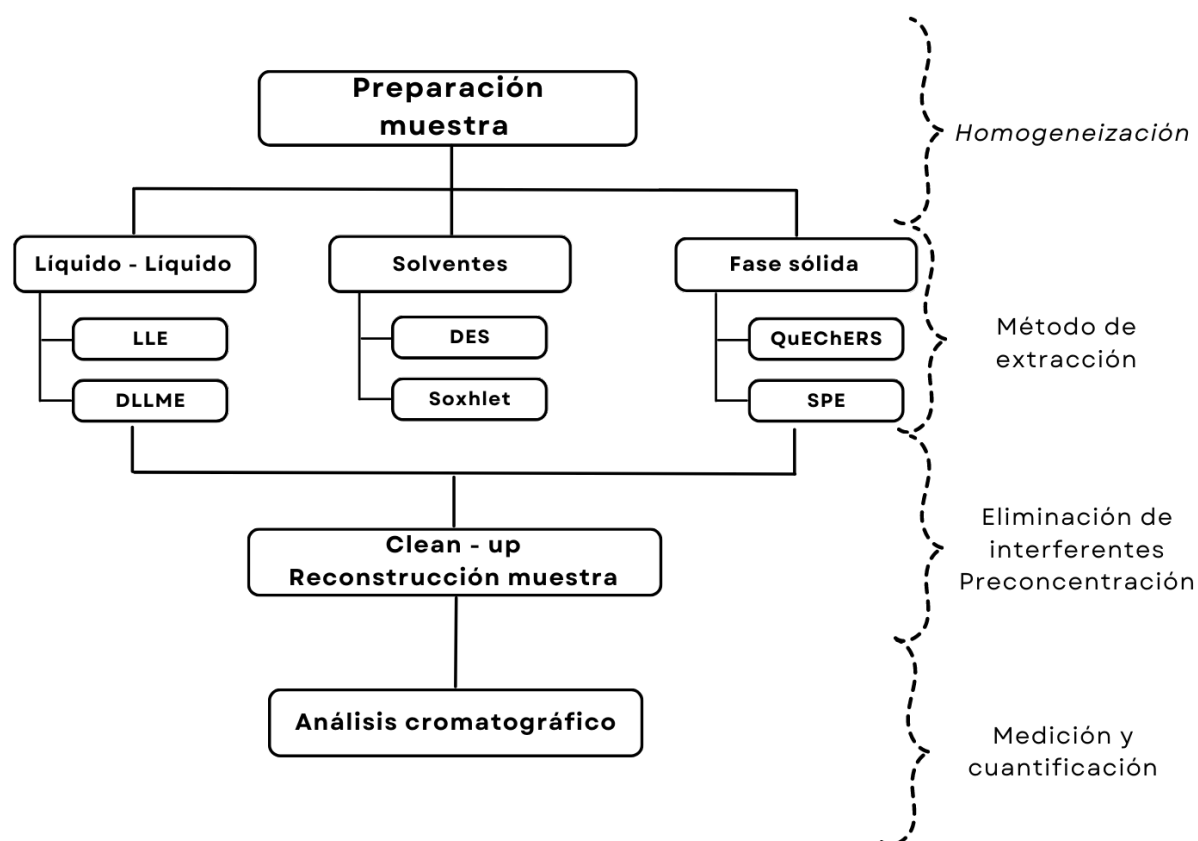
Considerando un agroecosistema, que se compone de plantas/cultivos, suelo y agua como componentes principales, surge una interacción dinámica, generando que este sea activo y sostenible. Sin embargo, esta sustentabilidad puede verse afectada por las denominadas plagas, las cuales son atacadas con plaguicidas lo cual podría tener efecto en especies no objetivas. (Stanley & Preetha, 2016), como, por ejemplo, contaminación de napas subterráneas o especies que nidifican en suelos como abejas nativas chilenas. Uno de los plaguicidas importantes de estudiar es el IMI, debido a la escasa regulación que existe en Chile sobre su utilización, ya que la ley, que se encontraba en vigencia desde el 2002 ("Dispone publicación de lista de sustancias peligrosas para la salud," 2002) fue derogada en junio 2016, posterior a dicho proceso se establece una nueva resolución sobre los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos ("Aprueba Norma Técnica N°209 Que Fija Límites Máximos de Residuos de Plaguicidas en Alimentos y Deja sin Efecto la Resolución N°33 Exenta," 2020)

Los efectos de los plaguicidas específicamente en los suelos, se analizan a través de los procesos de retención, transporte y degradación, la predominancia de alguno de estos procesos depende de las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas y de los suelos. Por ejemplo, en el caso de los neonicotinoides, este ingresa al suelo a través de una fase líquida, así se encontrará disponible para presentar una degradación, ya sea, química, física o microbiológica o de plano ser transportada hacia las napas subterráneas (Xue & Selim, 1995)

Para poder cuantificar y/o evidenciar el comportamiento de los plaguicidas en cada una de las matrices (lugar donde se sitúa la muestra), debemos tener en consideración la preparación de las muestras previo al análisis, seleccionando un método de extracción del insecticida de interés acorde a la matriz de trabajo, considerando que el objetivo principal es separar el analito de la matriz de la muestra, eliminando las interferencias, preconcentrar el analito si es necesario y realizar una medición acorde a la técnica de cuantificación en función de las propiedades fisicoquímicas de la matriz y del analito en cuestión (Harris, 2001).

En la Figura 2 se sintetiza las etapas de la preparación de las muestras, considerando los métodos de extracción que se detallan en esta investigación.

Figura 2
Diagrama de flujo de preparación muestra



Fuente: Elaboración propia

Métodos de extracción

Método Deep Eutectic Solvents (DES).

El método DES, es una mezcla de disolventes eutécticos profundos, los cuales están compuesto por sales y ácidos de bajo costo, no tóxicos y biodegradables, tienen la particularidad de presentar puntos de fusión muy bajos (Abbott et al., 2003), por lo tanto, son altamente ionizables a través de la variación de la estructura, estos disolventes eutécticos profundos forman una compleja red de unión de hidrógeno que resultan en una depresión significativa del punto de congelación en comparación con los compuestos principales (Hansen et al., 2021). La ventaja de la utilización de estos disolventes es su consideración como una clase emergente de solventes verdes, que corresponden a combinación de compuestos, como ácidos orgánicos, aminas y azúcares (Hobi Bordón Sosa et al., 2022), lo cual se relaciona con los líquidos iónicos (sales de amonio cuaternario), ya que, comparten las características de los líquidos iónicos, como la falta de inflamabilidad (Smith et al., 2014) a diferencia de los solventes comunes, como los orgánicos volátiles, poseen además baja presión de vapor y toxicidad (García et al., 2015).

Método Soxhlet

Este método se utiliza mayormente cuando los compuestos orgánicos están retenidos fuertemente en la matriz y no pueden ser extraídos con una sencilla agitación, sino que además es necesario calentar la mezcla continuamente, pero sin riesgo de evaporación del analito o del disolvente utilizado. La eficiencia de este tipo de extracción se relaciona principalmente con tres factores: solubilidad, transferencia de masa y efecto de la matriz (Kou & Mitra, 2003). Una de las desventajas principales de este método de extracción es el tiempo de extracción el cual fluctúa entre 24 h y 48 h (Zygler et al., 2012).

Método QuEChERS

El método Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuEChERS) (Lehotay & Collaborators, 2019), consiste en la obtención de resultados de alta calidad de manera rápida, fácil y económica, la cual ha sido validada para más de 200 plaguicidas (Lehotay et al., 2005). Dicha técnica está diseñada para lograr una máxima recuperación de analitos a partir de la matriz base, utilizando disolventes miscibles en agua y elevadas concentraciones de sal o amortiguadores, que se utilizan para la separación de las fases actuando de igual manera para ajustar el pH y quitar el agua de la muestra.

Por otro lado este método posee un paso de limpieza de la muestra para evitar las interferencias durante los análisis posteriores, la cual se realiza con adsorbentes tales como PSA, C18 o carbón negro grafitizado, eliminando una gran cantidad de interferentes tales como azúcares, lípidos, ácidos orgánicos, etc., antes del análisis seleccionado. Por lo tanto, este método permite aumentar el rendimiento de las muestras, ya que se utilizando bajas cantidades de solvente y poco equipamiento y baja generación de desechos. (Lehotay et al., 2005)

Las modificaciones referidas a este método son específicamente en la adición de: (i) tampón en la etapa inicial, el cual permite una mejor extracción de analitos ácidos y/o básicos, es utilizada para mantener un pH entre 5 y 5.5 según lo publicado como método estándar en el comité europeo de normalización (Normalización, 2019) y (ii) sales de citrato trisódico dihidratado y dihidrogenocitrato disódico sesquihidratado, para mantener el pH estable y evitar posibles degradaciones de analitos (De Mastro et al., 2022).

Método Liquid – Liquid Extraction (LLE)

Este clásico método de extracción LLE se emplea para el aislamiento de herbicidas en donde la eficiencia de extracción se modifica mediante el ajuste de pH y fuerza iónica en la fase acuosa empleando un embudo de separación disponible para algunos extractores continuos o destiladores de vapor (Vasilescu & Medvedovici, 2005).

El principal inconveniente de este método es el elevado consumo de disolventes orgánicos, los cuales pueden ser tóxicos para el medio ambiente o para el manipulador de dichos reactivos, a partir de esta técnica y considerando los principios de la química verde se realiza en microescala, utilizando volúmenes más pequeños de disolventes orgánicos como en el método Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME), el cual corresponde a una variación del LLE.

Método Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME)

Este método es un técnica sencilla y rápida basada en el uso de un agente extractante adecuado (Rezaee et al., 2010) considerando pocos microlitros de un disolvente orgánico y un solvente dispersante con alta miscibilidad, tanto como extractante como en la fase acuosa. Esta mezcla se inyecta rápidamente en la muestra para producir una gran turbulencia, la cual genera una formación de pequeñas gotas que se dispersan por toda la muestra acuosa alcanzando rápidamente el equilibrio, en consecuencia, un menor tiempo de extracción, siendo esto la principal ventaja de dicho método. Posteriormente a este proceso se centrifuga la solución turbia y queda la fase sedimentada en el fondo del tubo. Este método presenta una simplicidad en la operación, rapidez, bajo costo, alta recuperación, alto factor de enriquecimiento y beneficios para el medio ambiente debido a la baja cantidad de disolventes que se utilizan. (Rezaee et al., 2006)

Método Solid phase extraction (SPE)

Este método tiene como objetivo la separación de ciertos componentes de la muestra mediante la distribución de dos fases: una estacionaria y otra móvil, siendo la primera principalmente sólida con características gomosas retenidas sobre un soporte, mientras que la fase móvil es líquida (Quattrocchi et al., 1992). La mayoría de las aplicaciones emplean cartuchos que son pequeñas columnas de materiales similares a los usados como fase estacionaria en HPLC, pero la principal diferencia es el tamaño de partícula. Este método permite economizar solventes, ya que se realiza la concentración del analito empleando una menor cantidad solvente en relación a procesos tradicionales (Stanley & Preetha, 2016). Este procedimiento tiene una particular importancia específicamente para la extracción de fungicidas y plaguicidas en alimentos y posterior cuantificación por un detector de masas, ya que las muestras obtenidas presentan una disminución significativa de interferencias de compuestos de la matriz (Young et al., 2001).

Considerando todo lo mencionado, es que surge la necesidad de encontrar un método de extracción y cuantificación de las distintas matrices que pueden verse afectadas por la utilización de insecticidas, como lo es el IMI, descrito con anterioridad. En la tabla 2 se presentan los diferentes métodos de extracción para los plaguicidas los cuales han sido reportados en distintas muestras y técnicas de cuantificación.

Tabla 2. Resumen de los tipos de muestra. métodos de extracción de plaguicidas y técnica de cuantificación.

Muestra	Método de extracción	Técnica de cuantificación	Referencias
Suelo	DES	HPLC – DAD	(Rezaee et al., 2006)
	Soxhlet		(Kou & Mitra, 2003)
	DLLME		(Zygler et al., 2012)
	QuEChErs	HPLC – DAD HPLC – MS/MS	(De Mastro et al., 2022) (Rezaee et al., 2006)
Abejas	QuEChErs	HPLC – MS/MS	(Tomasini et al., 2012) (Calatayud-Vernich, Calatayud, Simó, & Picó, 2016) (Niell et al., 2015)
	QuEChErs (modificado)		(Calatayud-Vernich, Calatayud, Simó, Suarez-Varela, et al., 2016) (Kiljanek et al., 2016)
Miel	LLE	HPLC – MS/MS	(Pirard et al., 2007)
	DLLME	HPLC – MS/MS	(Jovanov et al., 2013) (Jovanov et al., 2014)
		HPLC - DAD	(Jovanov et al., 2015) (Carbonell-Rozas et al., 2020)
	QuEChErs		(Tomasini et al., 2012) (Kumar et al., 2018) (Pohorecka et al., 2012) (Calatayud-Vernich, Calatayud, Simó, & Picó, 2016) (Jovanov et al., 2014) (Laaniste et al., 2016) (Juan-Borras et al., 2016) (Niell et al., 2015) (Jovanov et al., 2015)
	SPE	HPLC – MS/MS HPLC – ESI/MS	(Calatayud-Vernich, Calatayud, Simó, & Picó, 2016) (Hou et al., 2019)
Polen	QuEChErs	HPLC – MS/MS	(Chen et al., 2013) (Niell et al., 2015) (Beyer et al., 2018)

Contexto educativo

La enseñanza de las ciencias, en particular la química, ha sido un desafío para los docentes debido a diversos factores que pueden generar un desinterés por parte de los estudiantes. Algunos de estos factores pueden estar relacionados con la transmisión de los conocimientos, los métodos utilizados para impartirlos, la disponibilidad de las instalaciones y la naturaleza del aprendizaje de los estudiantes. (Johnstone, 1991) Para evitar estos problemas y lograr que los estudiantes generen un aprendizaje significativo de los conocimientos entregados por los docentes se propone contextualizar la ciencia a situaciones de la vida cotidiana, para mejorar el interés de los estudiantes por su aprendizaje (Moraga Toledo et al., 2019)

En este sentido, se ha demostrado que la contextualización de la enseñanza de la química en situaciones cotidianas puede mejorar significativamente el aprendizaje de los estudiantes y su interés por la materia (Castillo et al., 2013). Además, la inclusión de actividades prácticas y experimentales y la utilización de TIC también pueden mejorar el aprendizaje de la química (Martínez-Argüello et al., 2018).

Es por ello, que en las nuevas bases curriculares para 3° y 4° promulgadas en 2019, podemos evidenciar que la propuesta no considera criterios de la ciudadanía global (Godoy et al., 2022), como lo serían los objetivos de desarrollo sostenibles (ODS) dejando a criterio de cada docente del área la incorporación de este enfoque a partir de las temáticas planteadas, los cuales en su gran mayoría trabajan con un aprendizaje basado en problema (ABP) y/o proyecto (AbP), los cuales son una metodología pedagógica que busca desarrollar la capacidad de los estudiantes para resolver problemas complejos y aplicar sus conocimientos en situaciones reales (Thomas, 2000).

Para la elaboración del módulo se consideraron los siguientes tópicos: tipos de interacciones intermoleculares e intramoleculares (formación de enlaces, fuerza ión- dipolo, IMI-muestra (suelo, polen, miel y abeja), tipo agente extractante, impacto medio ambiental, efecto en especies no objetivas y bioindicadores considerando los diferentes tipos de muestras (matrices) como bioindicadores ambientales, los cuales son herramientas efectivas para evaluar el impacto de las actividades antropogénicas sobre el medio ambiente (Toro-Restrepo, 2011).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La utilización de plaguicidas ha ido en aumento a nivel mundial, a partir de los años 90 hasta el 2000 hubo un incremento de 2,2 millones a 3 millones, y superando los 4 millones de toneladas en 2018 (Food & Agriculture Organization of the United, 2020). Los cuales generan un impacto negativo en los suelos y en las especies de abejas nativas que nidifican en los suelos, específicamente la utilización del plaguicida IMI que presenta altos porcentajes de ventas en Chile, en el cual, además de considerar que la utilización de estos es elevada, con ventas superiores a las 54.500 toneladas, según el Servicio Agrícola Ganadero (SAG, 2019¹).

El análisis de la Contraloría General de la República (2021) indica la necesidad de que el proceso de registro de plaguicidas se incorporen procedimientos de evaluación de riesgos a la salud humana y ambiental ², a partir de este punto surge la necesidad de analizar el impacto medio ambiental de insecticidas como IMI, ya sea en la nidificación de las abejas nativas en suelos o posibles potenciales de contaminación de la napa subterránea.

Con el objetivo de contribuir a las investigaciones de los efectos de la utilización de plaguicidas en las zonas de alta producción frutícola y hortícola surge la siguiente pregunta de investigación *¿Cuál es el método más efectivo para la extracción y cuantificación del IMI de forma simultánea, a partir de una revisión sistemática y cómo estos resultados científicos pueden ser empleados para el diseño de un módulo de trabajo interdisciplinar para estudiantes de 3° y 4° medio en el programa de Ciencias para la ciudadanía y estudiantes de pregrado del curso de Química Analítica de la UMCE para contextualizar los contenidos mediante la metodología de ABP?*

¹ Servicio Agrícola Ganadero (SAG) (2019). Declaración de Ventas de Plaguicidas de Uso Agrícola Año 2019. Disponible en:

https://www.sag.gob.cl/sites/default/files/declaracion_de_ventas_de_plaguicidas_ano_2019_0.pdf (Marzo 2022)

² Efecto de los plaguicidas sobre la salud humana: Exposición e impactos. (2019, January 4). Recuperado de: http://www.bcn.cl/asesoriatecnicaparlamentaria/detalle_documento.html?id=74165

OBJETIVO GENERAL

Proponer un método de extracción de IMI desde distintas matrices (suelo, miel, polen y abejas) mediante una revisión sistemática de literatura para diseñar un módulo de trabajo para profesores en formación de Química que permita contextualizar los contenidos de interacciones intermoleculares e intramoleculares mediante la metodología ABP.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar una revisión sistemática de literatura de métodos de extracción de IMI desde distintos tipos de matrices a través del método PRISMA con base de datos SCOPUS y WOS entre los años 2009 -2022 para proponer un método de extracción de IMI desde los distintos tipos de matrices.
- Analizar los artículos empíricos seleccionados en la revisión sistemática para identificar los métodos de extracción y cuantificación del IMI en distintas matrices (polen, abejas, miel y suelo), evaluando su repetibilidad y reproducibilidad de los métodos considerando parámetros de calidad analítica (LOD, LOQ y porcentaje de recuperación) mediante la utilización de tablas para contrastar la información para agrupar los datos que cumplan con el mismo instrumento de extracción y técnica instrumental.
- Realizar un curado de datos para los artículos empíricos seleccionados que cumplan con el mismo instrumento de extracción y técnica instrumental para la elaboración de un módulo de trabajo interdisciplinar.
- Diseñar un módulo de trabajo interdisciplinar en el marco del programa de Ciencias para la ciudadanía de 3º y 4º medio para profesores de Química en formación mediante una problemática medioambiental real (PMR) correspondiente al impacto medio ambiental de IMI en muestras de suelo, polen, miel y abejas.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente trabajo de investigación consta de una etapa cualitativa, la cual se realizó mediante una revisión sistemática de literatura siguiendo el método reporting items for systematic reviews and meta-analyses (PRISMA) (Page et al., 2021) utilizando dos bases de datos: Web of Science (WoS) y Scopus. Dichas bases son fundamentales para buscar, encontrar y consultar publicaciones científicas más significativas en las diferentes áreas del conocimiento, permitiendo acceder tanto a investigaciones más antiguas como a las más actualizadas sobre un tema de estudio e identificar las áreas específicas de investigación (García-Perdomo, 2015). Lo anterior se ejecutó realizando distintos criterios de búsqueda considerando distintos términos de inclusión/exclusión para responder la siguiente pregunta de investigación: *¿Cuál es el método de extracción de IMI más efectivo para recuperar este insecticida desde muestras de suelo, miel, polen y abejas y posterior cuantificación mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) ?*

Con base en lo anterior, se realizó las búsquedas sistemática en WoS y Scopus entre los años 2009 - 2022 relacionada con los métodos de extracción y cuantificación del IMI en distintas matrices (suelo, miel, polen y abejas) de artículos empíricos que vinculan estos términos asociados con la matriz^{3*} (Tema) y Imidacloprid (Todos los campos) y LC (Todos los campos) y Extraction (Todos los campos). Los resultados iniciales arrojaron para la matriz polen en WoS un total de 18 artículos que cumplía con estos criterios y para Scopus 9 artículos, para la matriz abejas 47 artículos en WoS y 54 en Scopus, para la matriz miel 34 artículos en WoS y 14 en Scopus y por último para suelo 31 en WOS y 22 en Scopus, estas búsquedas arrojaron un total de 130 artículos encontrados para WOS (Figura 3 a) y 99 artículos para Scopus (Figura 3 b).

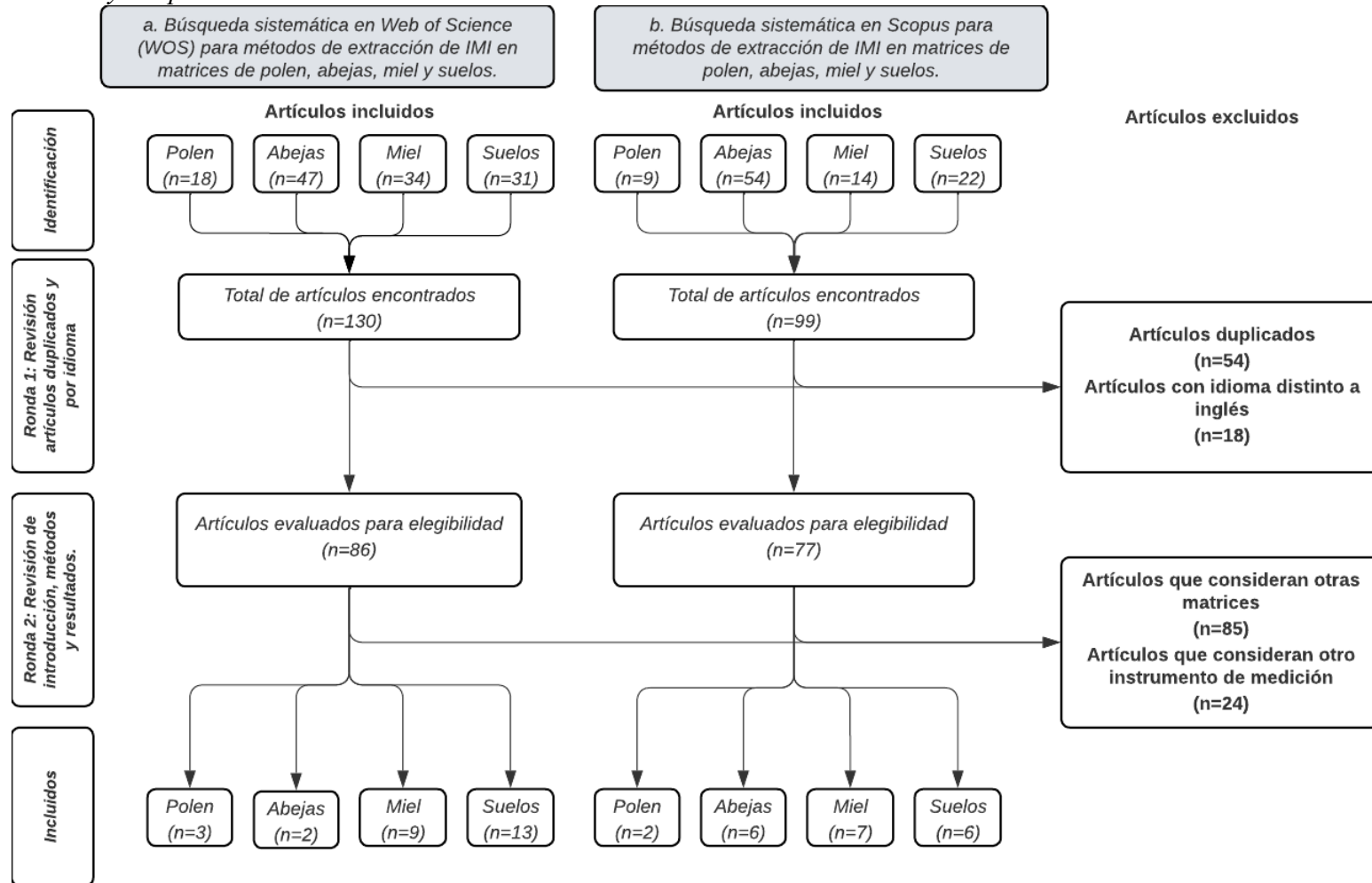
Siguiendo las pautas de elementos del método PRISMA y para precisar y transparentar los resultados, los criterios de inclusión/exclusión se presentan en la Figura 3. En el cual podemos ver que los procesos de reducción se organizaron en dos rondas. Por un lado, en la primera ronda se eliminaron los artículos duplicados por el software Endnote y posteriormente una revisión manual, esto permitió excluir 54 artículos, según los criterios descritos anteriormente, además en la misma ronda se consideraron artículos acordes al idioma, por lo tanto, se descartaron los artículos por idioma, es decir, todos aquellos que se encontraban en Chino, esto permitió excluir 18 artículos. Para el comienzo de la segunda ronda se contaba con

³ Se realizaron 4 búsquedas el único término que se modificaba era la matriz, en primera instancia fue pollen, en segunda bee*, tercera honey* y por último suelo.

86 artículos científicos empíricos para WOS y 77 para Scopus, a partir de ellos, se revisó la introducción, metodología y resultados en secciones según la matriz y por el instrumento de medición. Siguiendo los criterios temáticos, se excluyeron 109 artículos que no incluyeron alguno de los temas de interés (métodos de extracción con instrumentos de medición que fuera mediante HPLC-DAD/ UV o MS/MS de las matrices de polen, abejas, miel y suelo) en el estudio empírico. Después de estas dos rondas de reducciones, el análisis final consistió en 27 artículos en WOS y en Scopus 21 artículos empíricos escritos en inglés que abordan los parámetros de métodos de extracción para las matrices de polen, abejas, miel y suelos. Estos 48 artículos empíricos fueron sometidos a un proceso de análisis cualitativo v enfocado a la caracterización de los métodos de extracción, considerando los procesos incluidos en la preparación de las muestras, condiciones experimentales y cuantificación.

Figura 3

Diagrama de flujo de identificación de estudios de métodos de extracción de IMI en muestras de polen, abejas, miel y suelos vía bases de datos de WOS y Scopus hasta el 2022.



Nota. El diagrama de flujo representa la cantidad de artículos encontrados en cada una de las bases de investigación (WoS y Scopus), especificando los artículos excluidos, recuperados y evaluados en función de los criterios de selección. El modelo del diagrama fue adaptado de (Page et al., 2021)

Tabla 3. Resumen de palabras claves utilizadas en las bases de datos (WoS y Scopus)

Matriz	Palabras claves	Criterio de búsqueda	Criterio de selección	Criterio de exclusión
Suelo	Soil*	Tema	Corresponde a la matriz que debe estar incluida para la elaboración de resultados	Cualquier matriz distinta a suelo, como agua, árboles, frutos, etc.
	Imidacloprid	Todos los campos	Insecticida como sujeto de estudio, por tanto, debe estar directamente relacionado con las investigaciones.	No hubo criterio de exclusión
	LC	Todos los campos	Instrumento con sus derivaciones escogido para realizar la cuantificación del método de extracción. Escogido de forma general para aumentar el rango de búsqueda.	En este caso se excluyeron los resultados que eran distintos a HPLC-DAD o HPLC- MS/MS.
	HPLC	Todos los campos	Instrumento con sus derivaciones escogido para realizar la cuantificación del método de extracción. Escogido de forma general para aumentar el rango de búsqueda.	En este caso se excluyeron los resultados que eran distintos a HPLC-DAD o HPLC- MS/MS.
	Extraction	Todos los campos	Corresponde a la técnica de extracción que es necesaria para responder la pregunta de investigación	No hubo criterio de exclusión
Miel	Honey*	Tema	Corresponde a la matriz que debe estar incluida para la elaboración de resultados	Cualquier matriz distinta a miel de abeja, como agua, árboles, frutos, suelos, etc.

	Imidacloprid	Todos los campos	Insecticida como sujeto de estudio, por tanto, debe estar directamente relacionado con las investigaciones.	No hubo criterio de exclusión
	LC	Todos los campos	Instrumento con sus derivaciones escogido para realizar la cuantificación del método de extracción. Escogido de forma general para aumentar el rango de búsqueda.	En este caso se excluyeron los resultados que eran distintos a HPLC- DAD o HPLC- MS/MS.
	Extraction	Todos los campos	Corresponde a la técnica de extracción que es necesaria para responder la pregunta de investigación	No hubo criterio de exclusión
Abejas	Bee*	Tema	Corresponde a la matriz que debe estar incluida para la elaboración de resultados	Cualquier matriz distinta abejas como suelo, miel, agua, árboles, frutos, etc.
	Imidacloprid	Todos los campos	Insecticida como sujeto de estudio, por tanto, debe estar directamente relacionado con las investigaciones.	No hubo criterio de exclusión
	LC	Todos los campos	Instrumento con sus derivaciones escogido para realizar la cuantificación del método de extracción. Escogido de forma general para aumentar el rango de búsqueda.	En este caso se excluyeron los resultados que eran distintos a HPLC- DAD o HPLC- MS/MS.

	Extraction	Todos los campos	Corresponde a la técnica de extracción que es necesaria para responder la pregunta de investigación	No hubo criterio de exclusión
Polen	Pollen*	Tema	Corresponde a la matriz que debe estar incluida para la elaboración de resultados	Cualquier matriz distinta polen, como suelo, agua, árboles, frutos, etc.
	Imidacloprid	Todos los campos	Insecticida como sujeto de estudio, por tanto, debe estar directamente relacionado con las investigaciones.	No hubo criterio de exclusión
	LC	Todos los campos	Instrumento con sus derivaciones escogido para realizar la cuantificación del método de extracción. Escogido de forma general para aumentar el rango de búsqueda.	En este caso se excluyeron los resultados que eran distintos a HPLC- DAD o HPLC- MS/MS.
	Extraction	Todos los campos	Corresponde a la técnica de extracción que es necesaria para responder la pregunta de investigación	No hubo criterio de exclusión

LC: Liquid chromatography (Cromatografía Líquida); HPLC: High Performance Liquid Chromatography (Cromatografía de alta eficacia) chromatography

Fuente: Elaboración propia

Para poder categorizar las publicaciones incluidas mediante la metodología de revisión sistemática se realizaron tablas para cada una de las matrices, seleccionando la información en dos indicadores generales que cada uno se subdivide en otros indicadores:

- Proceso de extracción, siendo el primer indicador, en el cual se consideran los siguientes subindicadores: Relación de la muestra en gramos (g) con el volumen del extractante en mililitros (mL), solvente de extracción, instrumento utilizado para la extracción, tiempo de extracción, *clean-up* (limpieza), reconstrucción de la muestra y técnica utilizada para la extracción.

- Cuantificación, siendo el segundo indicador, en el cual se consideran los siguientes subindicadores: Técnica instrumental, fase móvil, parámetros de calidad analítica, límite de detección (LOD, siglas en inglés) y límite de cuantificación (LOQ, siglas en inglés), y porcentaje de recuperación.

Toda la información recolectada posterior a la revisión sistemática fue organizada en las tablas categorizando según los indicadores y criterios especificados con anterioridad. Los resultados obtenidos fueron ordenados según la técnica instrumental y posteriormente con el porcentaje de recuperación.

Este procedimiento se realizó con todas las matrices la única excepción fue la matriz del suelo, ya que, se incluyó un indicador más, el cual consiste en las características del suelo, considerando como subindicadores; porcentaje de arena, limo, arcilla, materia orgánica, carbono orgánico, nitrógeno, humedad, pH, capacidad de intercambio catiónico y conductividad eléctrica.

Para dar respuesta a la pregunta de investigación, una vez organizados la información seleccionada, se utilizaron parámetros de calidad analítica como LOD y LOQ, ya que, el primero de ellos nos muestra la concentración más baja del analito en una muestra que puede ser detectada, pero no como un valor exacto, si no que un rango considerando las diferentes señales detectadas por el instrumentos y el segundo permite obtener la concentración más baja del analito en una muestra cuantificada con exactitud y precisión, cuantificada como un valor exacto. Además, otro parámetro que nos permitió seleccionar la técnica adecuada para la extracción del IMI en distintas matrices en forma simultánea fue la exactitud del método medida a través del porcentaje de recuperación del método analítico (Christian, 2009).

A partir de los datos distribuidos en la tablas, se realizó un curado de datos, el cual, consistió en seleccionar un set de datos que cumplan con condiciones similares (Sophia Lafferty-Hess, 2020) para cada una de las matrices, esto con el objetivo de la elaborar de la propuesta didáctica del módulo de “biondicadores de calidad ambiental” presente en los planes

y programas de Ciencias para la ciudadanía de 3° y 4° medio, así como también aplicable y adaptable a estudiantes de educación superior en el área de química y/o geografía.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Matriz polen

A partir de los datos recopilados en la tabla 4, se analizan los diferentes indicadores según lo detallado anteriormente, parámetros de calidad analítica principalmente y la exactitud del método de cuantificación del plaguicida mediante el porcentaje de recuperación del analito desde la muestra.

Inicialmente se evaluó el LOD y LOQ, ya que a partir de estos valores podemos obtener la cuantificación de niveles más bajos de concentración con exactitud, precisión e incertidumbre establecidas por el método (Konieczka, 2012). Por ello, la publicación “*QuEChERS adaptability for the analysis of pesticide residues in beehive products seeking the development of an agroecosystems sustainability monitor*” (Niell et al., 2015) es la que presenta una menor concentración cuantificable y medible por el instrumento, además la extracción del analito desde la muestra, es más eficiente obteniendo un alto porcentaje de recuperación del analito (McMillan, 2016).

Otros de los aspectos a considerar al momento de seleccionar el método de extracción es que permite realizar otras extracciones en simultaneo, debido a que los instrumentos que se utilizan son agitadores y centrífuga mediante el método QuEChERs, lo cual incrementa la velocidad de la preparación de la muestra y reduce significativamente el coste de los materiales, ya que, la cantidad de solventes es menor. (Lehotay et al., 2005)

Tabla 4. Métodos de extracción de Imidacloprid (IMI) en muestra de polen.

Relación masa muestra/volumen solvente (g/mL)	Solvente de extracción	Instrumento extracción	Extracción				Cuantificación				Referencia
			Tiempo total de extracción	Clean- up	Reconstrucción muestra	Técnica de extracción	Técnica instrumental	Fase móvil	LOD (ugL ⁻¹)	LOQ (ugL ⁻¹)	
2/30	MeOH: H ₂ O (3:1)	Homegeneizador (Ultra – Turax) Centrifuga	3 min	Columna de Silica gel con 10mL Tolueno / Acetato de etilo (70:30)	1 mL de ACN/H ₂ O (2/8).	---	H ₂ O : ACN (HCOOH)	---	0.005 -0.01	---	(Schöning & Schmuck, 2003)
10/20	EtOH: H ₂ O (3:1)		12 min	---	10 µL de antipirina (2 ng/mL) en ACN/H ₂ O (50/50).	---		ACN: H ₂ O(0.2 % HCOOH) (40:60)	0.3	1	78 - 85
2/15	H ₂ O:ACN: C ₆ H ₁₄ (1:1:1)	Agitador Centrifuga	10 min	1 mL sobrenadante SPE (50 mg PSA y 150 mg MgSO ₄)	100 µL de H ₂ O/MeOH (90/10).	QuEChERS	H ₂ O : ACN (0,1% HCOOH)	---	0.42	77	(Beyer et al., 2018)
5/15	H ₂ O :MeCN (5:10)		1 min	SPE: 1g Acetato de sodio, 4g de sulfato de magnesio, 100 µL HCOOH. QuEChERS: PSA y C18 25mg/ml y MgSO ₄ .	---	HPLC – MS/MS	A: H ₂ O:HCOOH 0,1% B: MeCN	0.0010	0.01	84- 94	(Niell et al., 2015)
2/ 21	H ₂ O:ACN: n-C ₆ H ₁₄ (8:10:3)	6 min	Capa superior de hexano eliminada. 1 mL de ACN en SPE dispersivo 2mL (50mg PSA, 50 mg de C18 y 150 mg de MgSO ₄) Secar bajo corriente de N ₂ a 40°C	200 µL de ACN/H ₂ O (15/85).	A: H ₂ O: NH ₄ HCO ₂ (0,1% HCOOH) B: ACN: H ₂ O (95:5) : NH ₄ HCO ₂ (0,1% HCOOH)		0.03	0.1	85 - 117	(Chen et al., 2013)	

Fuente: Elaboración propia

Matriz abejas

A partir de los datos recopilados en la tabla 5, se analizan los diferentes indicadores según lo detallado anteriormente, parámetros de calidad analítica principalmente y la exactitud del método mediante el análisis del porcentaje de recuperación. Para ello debemos considerar que en las publicaciones que no se entrega alguno de estos valores, son descartados para la selección del método de extracción. Inicialmente se evalúa el LOD y LOQ, debido a que a partir de estos valores podemos obtener la cuantificación de niveles más bajos de concentración con exactitud, precisión e incertidumbre establecidas por el método (Konieczka, 2012). Por ello, la publicación *“Influence of pesticide use in fruit orchards during blooming on honeybee mortality in 4 experimental apiaries”* (Calatayud-Vernich, Calatayud, Simó, Suarez-Varela, et al., 2016) es la que presenta mayor cantidad de información respecto a las cuantificaciones realizadas, aunque no es la menor concentración cuantificable y medible por el instrumento, pero el porcentaje de recuperación se podría considerar confiable, ya que, la extracción del analito de la matriz de la muestra, es más eficiente y caracterizada por el rango de concentraciones adicionales, obteniendo un porcentaje de recuperación alto (McMillan, 2016).

Otros de los aspectos a considerar al momento de seleccionar el método de extracción es que permite realizar otras extracciones en simultáneo, debido a que los instrumentos que se utilizan son agitador y centrífuga mediante el método QuEChERS modificado el cual permite mantener el pH estable evitando posibles degradaciones de analitos (De Mastro et al., 2022), lo cual incrementa la velocidad de la preparación de la muestra y reduce significativamente el coste de los materiales, ya que, la cantidad de solventes es menor (Lehotay et al., 2005).

Tabla 5. Métodos de extracción de Imidacloprid (IMI) en muestra de abejas

Extracción							Cuantificación					Referencia
Relación masa muestra/volumen solvente (g/mL)	Solvente de extracción	Instrumento extracción	Tiempo total de extracción	Clean-up	Reconstrucción muestra	Técnica de extracción	Técnica instrumental	Fase móvil	LOD (ug L ⁻¹)	LOQ (ug L ⁻¹)	Recuperación(%)	
5/22	ACN:n-C ₆ H ₁₄ (5:1)	Agitador	4 min	4 g MgSO ₄ ; 1 g NaCl; 1 g citrato de sodio tribásico; 0.5 g citrato de sodio hidrogenado sesquihidratado	---	QuEChERS	HPLC – MS/MS	A: H ₂ O (HCOOH: NH ₄ HCO ₂) B: ACN: H ₂ O(HCOOH:NH ₄ HCO ₂)	0.0005	0.002	70-110	(Pohorecka et al., 2012)
2/15	H ₂ O:MeCN (1:2)	Agitador Centrifuga	5 min	PSA; C ₁₈ 25 mg/mL; MgSO ₄ : GCB (59:1) 150 mg/mL				A: H ₂ O(0.1 % HCOOH) B: MeCN	--	0.0100	88 - 105	(Niell et al., 2015)
5/17.5	H ₂ O:ACN (7.5:10)		6 min	50 mg de C ₁₈ , 50 mg de PSA y 150 mg de MgSO ₄				H ₂ O (NH ₄ HCO ₂): MeOH (NH ₄ HCO ₂)		1- 5	70 - 100	(Calatayud-Vernich, Calatayud, Simó, & Picó, 2016)
						QuEChERS (modificado)			0.3	1	87 - 91	(Calatayud-Vernich, Calatayud, Simó, Suarez-Varela, et al., 2016)
5/10	1% HCOOH en ACN	Disruptor mecánico vertical (MiniG)		350 mg de PSA, 350 mg de Z-Sep+ y 1050 mg de MgSO ₄ (G).				ACN : H ₂ O (NH ₄ HCO ₂ con HCOOH a pH 6)		97	94 - 105	(Kiljanek et al., 2016)
2/30	MeOH: H ₂ O (3:1)	Homegeneizad or (T25 ultraturrax)	3 min	Columna de Silica gel con 10mL Tolueno / Acetato de etilo (70:30)	1 mL de ACN:H ₂ O (2:8).	---		H ₂ O : ACN (HCOOH)	--	0.005 – 0.01	----	(Schöning & Schmuck, 2003)

	ACN		---	2 mL extracto con 20 mL de éter de petróleo: DCM (80 : 20) Elución plaguicidas 20 mL de ACN: DCM (95:5)	Disolución del residuo hasta 1 mL de H ₂ O	----	H ₂ O : MeOH (HCOOH 0.02%)	0.15	0.5	93 – 95.5	(Martel & Lair, 2011)
2,05/ 8	ACN: CH ₃ COOC ₂ H ₅ (8:2)	Mezclador Baño ultrasónico Centrifuga	26 min	---	---	---	---	--	0.1	95.9 – 99.7	(Gbylik-Sikorska et al., 2015)

Fuente: Elaboración propia

Matriz miel

A partir de los datos recopilados en la tabla 6, podemos evidenciar que existe una mayor información respecto a los métodos de extracción y cuantificación sobre las muestras de miel. Igualmente se analizan los indicadores detallados anteriormente, como los parámetros de calidad analítica, pero en función de lo observado, evidenciamos de que los valores son similares, por tanto, debemos considerar otros indicadores para seleccionar el método de extracción que permite realizar otras extracciones en simultaneo, lo cual, nos lleva a determinar por el método de extracción y por los instrumentos utilizados para dicho proceso.

En primera instancia analizamos el LOD y LOQ, ya que nos permite obtener la cuantificación de nivel más bajos de concentración con exactitud, precisión e incertidumbre establecidas por cada uno de los métodos (Konieczka, 2012). Tal como se menciona anteriormente, encontramos varias publicaciones que cumplen con el parámetro de presentar el LOD y LOQ, por tanto, este indicador no es determinante, el siguiente indicador a considerar es el porcentaje de recuperación, el cual es un dato confiable, ya que, nos representa la extracción del analito en la matriz de la muestra, siendo más eficiente y caracterizada por el rango de concentraciones adicionales para la mediciones de la muestra, presentando un porcentaje alto de recuperación (McMillan, 2016).

Para esta muestra en específico se considera un método de micro extracción líquido-líquido dispersiva (DLLME), considerando las características de la matriz, en la cual necesitamos un disolvente orgánico y un solvente dispersante con alta miscibilidad como extractante en la fase acuosa, además de considerar que de que es un proceso de extracción rápido para la muestra con la utilización de instrumentos que permiten la extracción de manera simultanea con las otras matrices, generando un rápido equilibrio y un menor tiempo de extracción, simplificando la operación, rapidez, costo y alto porcentaje de recuperación (Rezaee et al., 2006). Por tanto, el método de extracción para la muestra de miel es el planteado en la publicación “*Capillary liquid chromatography as an effective method for the determination of seven neonicotinoid residues in honey samples*” (Carbonell-Rozas et al., 2020), el cual cumple con las condiciones antes mencionadas, permitiendo encontrar una técnica en común, la única diferencia entre los otros métodos escogidos corresponde a la técnica instrumental, ya que, se utiliza HPLC – DAD en vez de HPLC – MS/MS.

Para el caso de la tabla 7, la cual corresponde a la misma matriz, pero el método de extracción es distinto, ya que, se realiza el proceso de extracción en fase sólida (SPE), el cual se utiliza para la separación de las fases de plaguicidas en alimentos, es importante, que sean

cuantificados por un detector de masas, ya que presentan una disminución significativa de las interferencias de compuestos en la matriz (Young et al., 2001), pero las publicaciones reportadas en la tabla no entregan toda la información sobre los indicadores asociados a los parámetros de calidad analítica (LOD y LOQ), además de presentar porcentajes de recuperación menor a los métodos de extracción de líquido-líquido.

Tabla 6. Métodos de extracción de Imidacloprid (IMI) en muestra de miel.

Extracción							Cuantificación					Referencia
Relación masa muestra/volumen solvente (g/mL)	Solvente de extracción	Instrumento extracción	Tiempo total de extracción	Clean- up	Reconstrucción muestra	Técnica de extracción	Técnica instrumental	Fase móvil	LOD (ugL ⁻¹)	LOQ (ugL ⁻¹)	Recuperación (%)	
5/20	H ₂ O:MeCN (1:2)	Agitador Centrifuga	6 min	PSA y MgSO ₄ 25 mg/mL	----	QuEChERS	HPLC – MS/MS	H ₂ O(0.1 % HCOOH) :MeCN	---	0.001	----	(Niell et al., 2015)
				---	----			MeOH: H ₂ O (HCOOH 0.1%)	---	0.005	96 - 113	(Juan-Borras et al., 2016)
1/20	H ₂ O:ACN (1:1)		4 min	150 mg MgSO ₄ y 25 mg PSA	----			(C ₂ H ₃ O ₂) ⁻ : MeOH	0.018	0.055	70 - 120	(Laaniste et al., 2016)
10/22	ACN: n-C ₆ H ₁₄ (5:1)			4 g MgSO ₄ ; 1 g NaCl; 1 g citrato de sodio tribásico; 0.5 g citrato de sodio hidrogenado sesquihidratado	----			A: H ₂ O (HCOOH: NH ₄ HCO ₂) B: ACN: H ₂ O (HCOOH: NH ₄ HCO ₂) (95:5)	0.2	1	70-110	(Pohorecka et al., 2012)
5 / 17.5	H ₂ O:ACN (7.5:10)		5 min	6 g de MgSO ₄ y 1 g de NaCl.	50 mg de C ₁₈ , 50 mg de PSA y 150 mg de MgSO ₄ .			---	---	0.2 - 10	30 - 96	(Calatayud-Vernich, Calatayud, Simó, & Picó, 2016)
0.02/5	MeOH: HCOOH (8:2)	Sonicador	1 min	---	2 mL MeOH			A: NH ₄ HCO ₂ (5mM): MeOH (80:20) B: MeOH: NH ₄ HCO ₂ (5mM) (90:10)	0.05	---	94.15	(Kumar et al., 2018)
15/10	ACN	Viales de extracción	11 min	900 mg MgSO ₄ y 150 mg PSA	1.5 mL de H ₂ O (HCOOH 0.1%) :ACN (90:10)			H ₂ O (HCOOH 0.1%) :ACN (90:10)	1.0	2.5	78.2 – 86.8	(Jovanov et al., 2014)
10/10.15	H ₂ O: NH ₄ OH (10:0,15)	Homegeneizador	1 min	4 g MgSO ₄	---			MeOH : H ₂ O (HCOOH 0.1%)	0.033	0.1	97.1 - 111	(Tomasini et al., 2012)
2/30	MeOH: H ₂ O (3:1)		3 min	Columna de Silica gel con 10mL C ₆ H ₅ CH ₃ : C ₄ H ₈ O ₂ (70:30)	1 mL de ACN:H ₂ O (2:8).	---		H ₂ O : ACN (HCOOH)	0.015	0.005	97 - 99	(Schöning & Schmuck, 2003)
2.05/ 10	ACN: CH ₃ COOC H ₂ CH ₃ (8:2)	Mezclador Baño ultrasónico	1 h	---	---	---		---	--	0.1	97.6 – 100.2	(Gbylik-Sikorska et al., 2015)

Centrifuga																	
1/3	H ₂ O:MeOH (3:7)	Colectores de vacío	---	---	1 mL de ACN:H ₂ O (2:8).	---	A: H ₂ O: HCOOH (0.15%): NH ₄ HCO ₂ (3mM) B: MeOH: HCOOH (0.15%): NH ₄ HCO ₂ (3mM) (10:90)	--	---	109.8	(García- Chao et al., 2010)						
1/6.5	ACN	Agitador	30 min	---	---	LLE	ACN : H ₂ O (HCOOH 0.1%)	---	---	86	(Pirard et al., 2007)						
5 / 2.5	ACN: DCM (0.5:2)	Agitador Baño ultrasónico Centrifuga	17 min	---	0.2 mL de ACN: H ₂ O (0.1% HCOOH) (20:80)	DLLME	ACN: H ₂ O (0.1% HCOOH) (20:80)	0.5	1,5	90.6 - 97.5	(Jovanov et al., 2013)						
				---	0.5 mL de H ₂ O (HCOOH 0.1%):ACN (90:10)							HPLC – DAD	H ₂ O (HCOOH 0.1%):ACN (90:10)	1.5	5.0	85.9 – 92.1	(Jovanov et al., 2014)
				---	0.5 mL de H ₂ O (HCOOH 0.2%):ACN (90:10)												
5/5	MeCN: DCM (3:2)	Agitador Centrifuga	15 min	---	500 µL de agua ultra pura		H ₂ O: MeOH	5.2	17.5	74.1 – 104.8	(Carbonell- Rozas et al., 2020)						
15 /10	ACN	Viales de extracción	11 min	900 mg MgSO ₄ y 150 mg PSA	1.0 mL de H ₂ O (HCOOH 0.2%):ACN (90:10)	QuEChERS	H ₂ O (HCOOH 0.2%):ACN (90:10)	2.0	5.0	79.9 – 89.9	(Jovanov et al., 2015)						

Fuente: Elaboración propia

Tabla 7. Métodos de extracción en fase sólida de Imidacloprid (IMI) en muestra de miel.

Extracción		Cuantificación									Referencias	
Relación masa muestra/ masa absorbente (g/g)	Absorbente	Instrumento extracción	Tiempo total de extracción	Clean- up	Reconstrucción muestra	Técnica de extracción	Técnica instrumental	Fase móvil	LOD (ugL ⁻¹)	LOQ (ugL ⁻¹)	Recuperación (%)	
2/20	H ₂ O	Agitador Centrifuga	5 min	5 ml de MeOH: H ₂ O (1:9) y secar al vacío	10 mL MeOH: HCOOH (0.15%) (1:9)	SPE	HPLC–ESI/MS	MeOH:C ₂ H ₇ NO ₂ (70:30)	---	2.5	87.2 - 106	(Hou et al., 2019)
1.5/ 10	MeOH: DCM (3:7)	Vapor suave de nitrógeno.	--	---	1 mL MeOH		HPLC – MS/MS	---		0.2 - 10	30 - 96	(Calatayud-Vernich, Calatayud, Simó, & Picó, 2016)

Fuente: Elaboración propia

Matriz suelo

A partir de los datos recopilados en la tabla 8, podemos evidenciar que existe una mayor información respecto a los métodos de extracción y cuantificación sobre las muestras de suelo, pero la principal dificultad que encontramos, es que no en todas las publicaciones indican las características de los suelos, por lo tanto, para realizar comparaciones con muestras de suelos en Chile, se dificulta el proceso investigativo, pero nos permite tener una propuesta para una investigación futura de un método de extracción para muestras de suelos.

Igualmente se analizan los indicadores detallados anteriormente, como los parámetros de calidad analítica, pero en función de lo observado, evidenciamos de que los valores son similares, por tanto, debemos considerar otros indicadores para seleccionar el método de extracción que permite realizar otras extracciones en simultaneo, lo cual, nos lleva a determinar por el método de extracción y por los instrumentos utilizados para dicho proceso.

En primera instancia analizamos el LOD y LOQ, ya que nos permite obtener la cuantificación de nivel más bajos de concentración con exactitud, precisión e incertidumbre establecidas por cada uno de los métodos (Konieczka, 2012). Tal como se menciona anteriormente, encontramos varias publicaciones que cumplen con el parámetro de presentar el LOD y LOQ, por tanto, este indicador no es determinante, el siguiente indicador a considerar es el porcentaje de recuperación, el cual es un dato confiable, ya que, nos representa la extracción del analito en la matriz de la muestra, siendo más eficiente y caracterizada por el rango de concentraciones adicionales para la mediciones de la muestra, presentando un porcentaje alto de recuperación (McMillan, 2016).

Para este caso, como se menciona anteriormente agregamos un indicador más y es que contengan las características de los suelos estudiados, debido a que es importante conocer las características y/o propiedades físicas y químicas de las muestras de suelo, ya que, nos permite evidenciar si las características presentadas pueden ser similares a los suelos chilenos y a partir de ese punto analizar los distintos procesos que pueden ocurrir con la utilización del IMI, ya sean, lixiviación, degradación, retención, entre otros, ya que, no solo ataca a las especies objetivas, si no que también puede dañar los ecosistemas afectando a las especies no objetivas (Stanley & Preetha, 2016). Por otro lado, para analizar con mayor profundidad esta información es necesario conocer la interacción por afinidad que se genera entre el analito y la muestra, por ello, que para efectos de esta investigación solo consideramos las técnicas de cuantificación y su método de extracción.

Para esta muestra en específico se considera el método QuEChERS, el cual incrementa la velocidad de la preparación de la muestra y reduce significativamente el coste de los materiales, ya que, la cantidad de solventes es menor. (Lehotay et al., 2005). Este método permite realizar las otras extracciones en simultaneo, cumpliendo con uno de los objetivos de esta investigación, además si analizamos los instrumentos utilizados para este artículo en particular podemos evidenciar que el proceso de extracción se realiza mediante agitador y centrífuga al igual que en las anteriores muestras, otro factor a considerar para la elección de esta publicación es tu técnica de cuantificación, en el cual utilizan un HPLC – DAD para obtener los valores de LOD y LOQ, lo cual beneficia a la medición en simultaneo, ya que, no estamos sobrecargando un solo instrumento si no que, 2 muestras podrían ser medidas por HPLC – MS/MS y dos por HPLC – DAD.

Por tanto, el método de extracción para la muestra de suelo es el planteado por la publicación *“Multiresidue Analysis of Five Neonicotinoid Insecticides and Their Primary Metabolite in Cucumbers and Soil Using High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection”* (Abdel-Ghany et al., 2017) el cual cumple con las condiciones antes mencionadas, permitiendo encontrar una técnica en común.

Para el caso de la tabla 9, la cual corresponde a la misma matriz, pero el método de extracción es distinto, ya que, se realiza el proceso de extracción en fase sólida (SPE), el cual se utiliza para la separación de las fases de plaguicidas en alimentos, es importante, que sean cuantificados por un detector de masas, ya que presentan una disminución significativas de las interferencias de compuestos en la matriz (Young et al., 2001), pero las publicaciones reportadas en la tabla no entregan toda la información sobre los indicadores asociados a los parámetros de calidad analítica (LOD y LOQ) o no contienen la información sobre las características de los suelos.

Tabla 8. Métodos de extracción de Imidacloprid (IMI) en muestra de suelo.

Muestra			Extracción							Cuantificación				Referencia	
Características del suelo			Relación masa muestra/volumen solvente (g/mL)	Solvente de extracción	Instrumento extracción	Tiempo total de extracción	Clean-up	Reconstrucción muestra	Técnica de extracción	Técnica instrumental	Fase móvil	LOD (ugL ⁻¹)	LOQ (ugL ⁻¹)		Recuperación (%)
84.8/8.0/5.7/1.5/-/-	--/--	---	20/16	Tx -114	Baño ultrasónico	20 min	---	---	DES	HPLC-DAD	ACN: H ₂ O (26:74)	0.5	1.7	80 - 115	(Kachangoon et al., 2020)
-/-/-/-/-	--/--	---	1:2	ACN		75 min	---	---	---		H ₂ O(H ₃ PO ₄): ACN (50:50)	0.0026	0.008	96.50	(Stefanut et al., 2021)
5/25/65/-/-/-	24.8/--	3.9	20/300	C ₃ H ₆ O: C ₆ H ₁₄ (1:1)	Matraz de fondo redondo	8 h	---	---	Soxhlet		ACN: H ₂ O (40:60)	0.06	0.2	82.6 - 106	(Moghaddam et al., 2012)
-/-/-/-/-	--/--	---	10/30	ACN:Me OH:H ₂ O (3:3:2)	Agitador Centrifuga	3 h 15 min	---	---	Erenchun			0.08	0.3	91 - 109	(Abdel-Ghany et al., 2017)
-/-/-/-/-	--/--	---	10/25	ACN: DCM (1:2)		22 min	---	---	QuEChERS		ACN: H ₂ O (25:75)	0.082	0.246	90	
-/-/1.8-25.3/-/0.1-8.7/-	--/0.005-0.17	5.5-7.5	5/3.5	DCM:ACN (6:1)	Sonicador Centrifuga	10 min	---	100 uL ACN: H ₂ O (30:70)	DLLME		ACN: H ₂ O (30:70)	0.1-0.7	0.4-1.7	90 - 100	(Watanabe & Seike, 2021)
-/-/-/-/-	--/--	---	10/100	ACN: H ₂ O (4:1)	Matraz Erlenmeyer	12 h	0.5 g Carbón activado	2.0 mL ACN	---		ACN: H ₂ O (40:60)	0.03	0.01	83.20 - 99.20	(Sharma et al., 2014)
-/-/-/-/-	--/--	---	5/20	ACN	Agitador Centrifuga	1 h 16 min	1 mL de ACN: H ₂ O (1:9)	---	---		H ₂ O: ACN (50:50)	0.01	0.1	94.8 - 103.2	(Ying & Kookana, 2004)
-/-/-/0-1.03/-/-	--/0.4-113	4.4	5/280	DCM: AcEt: H ₂ O (1:1:5)	Agitador magnético	55 min	20 g Na ₂ SO ₄	20 mL MeOH	---	HPLC-UV	ACN: H ₂ O (30:70)	--	--	---	(Yaqub et al., 2017)
-/-/-/-/-	--/--	---	1/60	H ₂ O : AcEt: DCM (2:1:1)		40 min	10 - 20 g Na ₂ SO ₄	200 mL MeOH	---		ACN: H ₂ O (40:60)	--	--	---	(Khan et al., 2016)

-/-/-/-/-	--/--	---	25/40	ACN: H ₂ O (1:4)	Agitador de extremo a extremo	2h 20 min	---	---	---	ACN: H ₂ O (20:80)	5	---	82 - 85	(Baskaran et al., 1997)
-/-/-/-/ 1.3-15.3	9-70/--	5- 8.8	20/100	MeOH:N H ₄ OH (0.05%) (3:1)	Rota vapor	---	---	---	HPLC – MS/MS	ACN: H ₂ O (40:60)	0.1	1	77 - 95	(Bonmatin et al., 2003)
-/-/ 12.4- 49.5/- 1.28- 7.43/-	--/--	4.46 – 7.54	5/15	H ₂ O:ACN (HCOOH 1%) (5:10)	Agitación manual	3 min	25 mg de PSA, 150 mg de MgSO ₄ ; 25 mg de PSA, 25 mg de C ₁₈ , 150 mg de MgSO ₄ ; 25 mg de PSA, 7.5 mg de GCB, 150 mg de MgSO ₄	----	QuEChE RS	A: CH ₃ COONH ₄ 10nM :MeOH 10 nM (99:1) B: MeOH : CH ₃ COONH ₄ 10 nM; (90:10)	0.002	0.004	72 – 104.8	(Dankyi et al., 2014)
-/-/-/-/-	--/--	---	10/20	H ₂ O:ACN (CH ₃ COO H 1%) (10:10)			2 mL con 1.5 MgSO ₄ y 0.1 g de PSA	----		ACN: H ₂ O (HCOOH 0.1%)	0.01	---	65.9 - 82.2	(Mahdavi et al., 2021)
-/-/-/ 1.72 – 1.86^a 3.38 – 4.04^b /-	41 ^a 35.14 ^b /--	7.26 ^a 6.89 ^b	5/15	H ₂ O:ACN (CH ₃ COO H 1%) (5:10)	Agitador	10 min	---	---		MeOH: H ₂ O (HCOOH 0.1%)	0.000 02	0.000 08	61.3 – 135.6	(Sefiloglu et al., 2021)
37.6/31.8/ 30.6/-/ /6.5	22.5/--	3.96	20/40	ACN	Sonicador	3 h 20 min	Filtro de fibra de vidrio de 1.2 µm y luego se	2 mL ACN: H ₂ O (20 : 80)		ACN: H ₂ O (HCOOH 0.1%) (50 : 50)	0.000 5	0.001 7	88 - 92	(Thuyet et al., 2010)

								lavaron tres veces con 10 ml de ACN							
27.9 ^c	--/--	8.27	5/10	ACN:	Agitador	7 min	7.5 mL	0.15 mL	----	A: H ₂ O:	0.03	0.08	70 - 110	(Zhou et al., 2018)	
62.8 ^d		^c		DCM	Centrifuga		de	ACN al		5mmol·L ⁻¹					
/64.02 ^c		7.55		(3.3:6.7)			sobren	15% (15		NH ₄ HCO ₂					
32.8 ^d /8.1 ^c		^d					adante	ACN:85		(HCOOH					
4.43 ^d /-							de	H ₂ O)		0.1%)					
/1.3 ^c							de			B: ACN: H ₂ O					
0.74 ^d /-							PSA,			(95:5);					
							C ₁₈ y			5mmol·L ⁻¹					
							mezcla			NH ₄ HCO ₂					
							de PSA			(HCOOH					
							y C ₁₈ *			0.1%)					

¹A= arena; ²L= Limo; ³a= arcilla; ⁴MO= Materia orgánica; ⁵CO= Carbono orgánico; ⁶N= nitrógeno; ⁷CEC= capacidad de intercambio catiónico (cmol kg⁻¹); ⁸CE= conductividad eléctrica (μS cm-1);

Nota. Las características de los suelos descritas en la tabla corresponden a las reportadas por los mismos autores de cada publicación, y para las publicaciones de (Sefiloglu et al., 2021) se utilizaron dos muestras de suelo distintas ^amuestra de suelo de arroz, ^bmuestra de suelo de jardín y para el caso de (Zhou et al., 2018) ^cmuestra de suelo 1 y ^dmuestra de suelo 2. *Representa las 3 pruebas que se realizaron para el proceso de clean – up.

Fuente: Elaboración propia

Tabla 9. Métodos de extracción en fase sólida de Imidacloprid (IMI) en muestra de suelo

Extracción								Cuantificación					Referencia
Características del suelo	Relación masa muestra/ masa absorbente	Absorbente	Instrumento extracción	Tiempo total de extracción	Clean-up	Reconstrucción muestra	Técnica de extracción	Técnica instrumental	Fase móvil	LOD (ugL ⁻¹)	LOQ (ugL ⁻¹)	Recuperación (%)	
H ¹ (%)/CE ² /pH	(g/g)												
2.9-3.3/36.7-37.7/9.27-9.51	0.75/0.02	AuNP@NH ₂ (C ₄)-ZIF-8	Cartucho de propileno vacío de 1 ml entre tres fritas	---	---	---	---	HPLC - DAD	ACN: H ₂ O (26:74)	0.38 - 0.82	---	80 - 110	(Martínez-Pérez-Cejuela et al., 2021)
--/--/--	10/ 0.4	C ₁₈	Agitador Centrifuga	30 min	---	H ₂ O:ACN (HCOOH) (40:60)	QuEChERS*	HPLC – MS/MS	H ₂ O:ACN (HCOOH) (40:60)	0.08	0.26	80.3 - 104	(Abdel-Ghany et al., 2016)

¹H= Humedad; ²CE= conductividad eléctrica (μS cm-1)

Fuente: Elaboración propia

Tabla 10. Resumen de métodos de extracción de Imidacloprid (IMI) en distintas matrices con el mismo instrumento de extracción.

Tipo muestra	Extracción							Cuantificación					Referencia
	Relación masa muestra/volumen solvente (g/mL)	Solvente de extracción	Instrumento extracción	Tiempo total de extracción	Clean- up	Reconstrucción muestra	Técnica de extracción	Técnica instrumental	Fase móvil	LOD (ugL ⁻¹)	LOQ (ugL ⁻¹)	Recuperación (%)	
Polen	5 / 15	H ₂ O:MeCN (5:10)		1 min	PSA y C ₁₈ y 25mg/ml MgSO ₄ . 1g C ₂ H ₃ NaO ₂ , 4g de MgSO ₄ y 100 µL HCOOH.	---	QuEChERS	HPLC – MS/MS	A: H ₂ O:HCOOH 0,1% B: MeCN	0.0010	0.01	84- 94	(Niell et al., 2015)
Abejas	5/17.5	H ₂ O:ACN (7.5:10)	Agitador Centrífuga	6 min	50 mg de C ₁₈ , 50 mg de PSA y 150 mg de MgSO ₄	---	QuEChERS (modificado)		A:H ₂ O (NH ₄ HCO ₂) B: MeOH (NH ₄ HCO ₂)	0.3	1	87 - 91	(Calatayud-Vernich, Calatayud, Simó, Suarez-Varela, et al., 2016)
Miel	5 g/5 mL	MeCN: DCM (3:2)		15 min	--	500 µL de agua ultra pura	DLLME	HPLC–DAD	H ₂ O: MeOH	0.005	0.0175	74.1 – 104.8	(Carbonell-Rozas et al., 2020)
Suelo	10/25	ACN: DCM (1:2)		22 min	---	---	QuEChERS		ACN: H ₂ O (25:75)	0.082	0.246	90	(Abdel-Ghany et al., 2017)

*para el caso de (Zhou et al., 2018) muestra de suelo 1 y 2, la información de las características se encuentran detalladas anteriormente.

Fuente: Elaboración propia

La tabla 10 representa el resumen de los métodos de extracción seleccionado a lo largo de esta sección, cumpliendo con cada uno de los indicadores descritos con anterioridad, como lo evidenciamos con el LOD y LOQ, lo que corresponde a los parámetros de calidad analítica, además de que los porcentajes de recuperación representan una alta recuperación, permitiendo la obtención de datos confiables a la hora de querer reproducibilidad y repetibilidad los procedimientos indicados por cada una de las publicaciones encontradas mediante la revisión bibliográfica por el método PRISMA.

Propuesta didáctica

A partir del curado de datos de los indicadores descritos con anterioridad, como mismo instrumento de extracción (agitador y centrífuga), que el instrumento de medición y cuantificación sea HPLC – MS/MS para las matrices de polen y abejas y para miel y suelo sea HPLC – DAD , además de contener el porcentaje de recuperación, se propone un diseño didáctico que considera la metodología de Aprendizaje Basado en Problemas (ABP). Con base en lo anterior, el planteamiento de la Problemática Medioambiental real (PMR), la pregunta que los estudiantes deberán resolver mediante una resolución socio-científica sobre ¿Cómo podemos evidenciar que la población de abejas probablemente se encuentre expuestas a dosis letales de Imidacloprid considerando los porcentajes de recuperación con el agente extractante?, mediante la utilización de conceptos interacción intermoleculares e intramoleculares, como, formación de enlaces, fuerzas dipolo, matriz - IMI, interacción extractante- analito, relacionadas con las propiedades fisicoquímicas del IMI y como la utilización de plaguicidas afecta a los diferentes ecosistemas, relacionando los biondicadores de calidad ambiental (como lo pueden ser: las abejas, miel, polen y suelos) relacionandolo con la disminución de la población de abejas nativas de Chile.

A partir de la tabla 10, que da cuenta del curado de datos para obtener la extracción del insecticida IMI mediante el mismo instrumento de extracción para muestras de polen, abejas, miel y suelo considerando además dos técnicas instrumental de análisis para su cuantificación (HPLC – MS/MS y HPLC-DAD) se generó la Tabla 11 las cuales proporciona información detallada para cada tipo de muestra (polen, abejas, miel y suelos) ubicación geográfica y el porcentaje de recuperación de IMI en cada tipo de muestras para proporcionar la adecuada información respecto a la utilización de IMI en las distintas ubicaciones geográficas y/o en las muestras presentadas.

A partir del curado de datos se realizó una guía de trabajo (Anexo 1) sobre los “biondicadores ambientales” en el cual, los estudiantes deben conformar equipos de trabajo

para solucionar una problemática ambiental enfocada a la utilización de IMI y sus efectos en la población de abejas. Se debe considerar que esta PMR está pensada en que sea solucionada desde una dimensión, ya sea, social, política, económica o cultural, de esta forma se realiza una auténtica resolución socio-científica de la problemática científica correspondiente a la contaminación de recurso naturales no renovables como: suelo, alimentos (miel), polinizadores (abejas) y bioindicadores (abejas y polen) con el propósito de hacer la difusión científica mediante la concientización medioambiental en estudiantes de la carrera de Licenciatura en química y pedagogía en Química (con mención).

Tabla 11. Tipo matriz, características muestras, localización de extracción y porcentaje de recuperación de Imidacloprid (IMI).

<i>Tipo matriz</i>	<i>Características muestra</i>	<i>Localización</i>	<i>% Recuperación</i>
<i>Polen</i>	Muestras de polen de 5 colmenares	Heinerscheid, Reichlange, Lorentzweiler, Linger y Rolling	77
	Muestras de panal	Uruguay	84 - 94
	Pólenes en blanco de colmenas de abejas	Worcester Massachusetts	85 - 117
<i>Abejas</i>	Abejas melíferas congelada	7 zonas de Uruguay	88 - 105
	Abejas melíferas	4 zonas de Valencia Chiva, Montroi, Barxeta y Carcaixent	87 - 91
	Abejas melíferas	4 zonas de Valencia Chiva, Montroi, Barxeta y Carcaixent	70- 100
<i>Miel</i>	Cítricos y árboles frutales	4 zonas de Valencia	30 - 96
	Poliflorales	España	96 - 113
	Multiflor, naranjo, eucalipto y romero	Granada (España)	74.1 – 104.8
	Cultivos de canola	Polonia	70 - 110
	Apicultores estonios	Estonia	70 - 120
<i>Tipo muestra</i>	<i>Características muestra</i> A ¹ /L ² /a ³ /MO ⁴ /CO ⁵ /N ⁶ (%) /CEC ⁷ /CE ⁸ / pH _(H2O)	<i>Localización</i>	<i>% Recuperación</i>
<i>Suelo</i>	Cultivo de pepino -/-/-/-/-/-/-/-	El cairo, Egipto	91 - 109
	Cultivo de pepino -/-/-/-/-/-/-/-	El cairo, Egipto	90
	Arcilloso -/-/-/-/-/-/-/-	Turretfield, Sur de Australia	94.8 – 103.2
	Parques y áreas residenciales 27.9/64.02/8.1/-/1.3/-/-/8.27	Tianjin, China	70 - 110
	Parques y áreas residenciales 62.8/32.8/4.43/-/0.74/-/-/7.55	Tianjin, China	70 - 110
	Arcilloso -/-/-/-/-/-/-/-	Turretfield, Sur de Australia	80.3 - 104

¹A= arena; ²L= Limo; ³a= arcilla; ⁴MO= Materia orgánica; ⁵CO= Carbono orgánico; ⁶CEC= capacidad de intercambio catiónico (cmol kg⁻¹); ⁷CE= conductividad eléctrica (μS cm⁻¹); ⁸H= Humedad. Nota. El pH reportado en las publicaciones fueron medidas en H₂O, la única excepción es el dato marcado con * en el cual se especifica su medición. Fuente: Elaboración propia

Se debe considerar que a partir de la Tabla 11, se desarrolló una hoja de cálculo en Excel, en el cual los estudiantes deben seleccionar una muestra y graficar en función de los datos entregados en cada artículo para la selección del mejor agente extracten en función de los porcentajes de recuperación, considerando las derivaciones estándar, para poder evidenciar si la población de abejas probablemente se encuentre expuesta a dosis letales de Imidacloprid.

Con el propósito de direccionar la resolución de la PMR previamente planteada en las Figuras 4 a 9, se visualizan las distintas hojas de cálculos diseñadas para relacionar los resultados productos de la resolución científica, tales como i) mejor agente extractante por tipo de matriz en función de los porcentajes de recuperación; ii) utilización de solventes y de qué manera cada una de las matrices pueden evidenciar el impacto medioambiental del IMI en las diferentes muestras, considerándolos como un bioindicador de calidad ambiental.

Posteriormente, la resolución socio-científica de la problemática medioambiental puede ser presentada por los estudiantes mediante el diseño de un producto , tal como una infografía o un vídeo, igualmente se deja abierta la posibilidad de que lo puedan generar mediante otro formato siempre y cuando sea conversado previamente con el profesor a cargo. Se generaron rúbricas para la evaluación de las dos modalidades planteadas (Anexo 2 y Anexo 3).

Figura 4. Excel para graficar las muestras de la matriz Polen.

Matriz	Muestra	Localización	% Recuperación
Polen	Polen de 5 colmenares (muestra 1)	Heinerscheid, Reichlange, Lorentzweiler, Linger y Rolling	77
	Panal (muestra 2)	Uruguay	84 - 94
	Pólenes en blanco de colmenas de abejas (muestra 3)	Worcester Massachusetts	85 - 117
* Donde DS corresponde a la desviación estándar			
Muestra 1			
[] máx (mg/kg)	0,79		
[] mín (mg/kg)	0,44		
LOQ (ng/g)	0,42		
%R	77		
Agente Extractante	H ₂ O:ACN: C ₆ H ₁₄		
Muestra 2			
[] mg/kg	%R	DS	LOQ (ng/g)
0,05	87	5	0,001
0,01	72	7	Agente Extractante
0,001	97	17	H ₂ O:MeCN
0,0001	n/d	n/d	
Promedio			
Muestra 3			
Dilución 5 ng/g			Dilución 50 ng/g
v/v	%R	DS	v/v
0	102	5	%R
1/1	105	7	DS
1/4	106	5	0
1/8	95	10	1/1
Promedio			1/4
			1/8
			Promedio

EN EL DRIVE ENCONTRAREMOS LOS ARTÍCULOS RELACIONADOS A LAS MUESTRAS. HAZ CLICK AQUÍ

Debes considerar los valores obtenidos por concentración, ¿De qué manera los puedes relacionar con los agentes extractantes?

¿Cómo podemos gráficar los datos, para apoyar nuestra resolución a la problemática planteada en el módulo?

LOQ (ng/g)	0,1
LOD (ng/g)	0,03
Agente Extractante	H ₂ O:ACN: n-C ₆ H ₁₄

Figura 5. Excel para graficar las muestras de la matriz Abejas.

Matriz	Muestra	Localización	% Recuperación		
Abejas	Abejas melíferas congeladas (muestra 1)	7 zonas de Uruguay	88 - 105	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; text-align: center;"> EN EL DRIVE ENCONTRAREMOS LOS ARTÍCULOS RELACIONADOS A LAS MUESTRAS. HAZ CLICK AQUÍ </div>	
	Abejas melíferas (muestra 2)	Chiva, Montroi, Barxeta y Carcaixent (Valencia)	87 - 91		
	Abejas melíferas (muestra 3)	Chiva, Montroi, Barxeta y Carcaixent (Valencia)	70 - 100		
* Donde DS corresponde a la desviación estándar				Debes considerar los valores obtenidos por concentración, ¿De qué manera los puedes relacionar con los agentes extractantes?	
Muestra 1				¿Cómo podemos gráficar los datos, para apoyar nuestra resolución a la problemática planteada en el módulo?	
[] mg/kg	%R	DS	LOQ (mg/kg)		0,01
0,02	94	5	LD (ug/bee)		0,0037
0,1	103	4	Agente Extractante		H ₂ O:MeCN
0,05	88	5			
0,01	105	14			
0,001	n/d	n/d			
0,0001	n/d	n/d			
Promedio					
Muestra 2					
% pesticida	%R		% pesticida	DS	
10	Menor a 70		5	Menor a 10	
32	70 - 80		45	10 - 15	
48	81 - 91		18	16 - 20	
10	91 - 100		32	Mayor a 20	
			%R ± DS	84 ± 25	
			LOQ (ng/g)	0,05	
			Agente Extractante	H ₂ O:ACN	
Muestra 3					
At LOQ		LOQ (ng/g)	1		
%R	DS	LOD (ng/g)	0,3		
87	19	Agente Extractante	H ₂ O:ACN		
50 ng/g					
%R	DS				
91	15				
Promedio					

Figura 6. Excel para graficar las muestras de la matriz Miel

Matriz	Muestra	Localización	% Recuperación		
Miel	Cítricos y árboles frutales (muestra 1)	4 zonas de valencia	30 - 96	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; text-align: center;"> EN EL DRIVE ENCONTRAREMOS LOS ARTÍCULOS RELACIONADOS A LAS MUESTRAS. HAZ CLICK AQUÍ </div>	
	Poliflorales (muestra 2)	España	96 - 113		
	Multiflor, naranjo, eucalipto y romero (muestra 3)	Granada (España)	74,1 - 104,8		
	Cultivos de canola (muestra 4)	Polonia	70 - 110		
	Polifloral, diente de león y colza (muestra 5)	Estonia	70 - 120		
* Donde DS corresponde a la desviación estándar				¿Cómo podemos graficar los datos, para apoyar nuestra resolución a la problemática planteada en el módulo?	
Muestra 1					
% pesticida	%R	% pesticida	DS	%R ± DS	91 ± 15
0	Menor a 70	18	Menor a 10	LOQ (ng/g)	1
10	70 - 80	68	10 - 15	Agente Extractante	H ₂ O:ACN
70	81 - 91	14	16 - 20		
20	91 - 100	0	Mayor a 20		
Muestra 2					
[] ug/kg	%R	DS	LOQ (ug/kg)		5
3	102	5,2	Agente Extractante		H ₂ O:MeCN
10	113	8,1			
20	102	2,8			
50	98	3,6			
100	96	1,9			
200	96	0,7			
400	n/d	n/d			
Promedio					

Figura 7. Continuación para graficar las muestras de la matriz Miel.

Muestra 3					
[] ug/kg	%R	DS		LOD (ug/kg)	5,2
50	92,3	6,9		LOQ (ug/kg)	17,5
50	85,4	7,1		Agente Extractante	MeCN: DCM
50	92,7	9,1			
50	82,3	3,6			
200	91,1	7,1			
200	87,6	4,7			
200	87,9	9,2			
200	80,4	6,3			
Promedio					
Muestra 4					
Muestra	% pesticida	Media	DS	LOQ (ng/g)	1
A	100	0,5	0,1	LOD (ng/g)	0,2
B	100	0,8	0,3	Agente Extractante	H ₂ O:ACN: n-C ₆ H ₁₄
K1	n/d	n/d	n/d		
C	n/d	n/d	n/d		
D	n/d	n/d	n/d		
E	n/d	n/d	n/d		
K2	n/d	n/d	n/d		
Muestra 5					
[] máx (mg/kg)	0,26				
[] mín (mg/kg)	0,0624				
LOQ (mg/kg)	0,055				
LOD (mg/kg)	0,018				
%R	70 - 120				
Agente Extractante	H ₂ O:ACN				

Figura 8. Excel para graficar las muestras de la matriz suelos.

Matriz	Características muestra		Localización	% Recuperación	EN EL DRIVE ENCONTRAREMOS LOS ARTÍCULOS RELACIONADOS A LAS MUESTRAS. HAZ CLICK AQUÍ					
	A ¹ /L ² /a ³ /MO ⁴ /CO ⁵ /N ⁶ (%)/CEC ⁷ /CE ⁸ /									
Suelo	Cultivo de pepino -/-/-/-/-/-/-/-		El cairo, Egipto	91 - 109	Debes considerar los valores obtenidos por concentración, ¿De qué manera los puedes relacionar con los agentes					
	Cultivo de pepino -/-/-/-/-/-/-/-			90						
	Arcilloso -/-/-/-/-/-/-/-		Turretfield, Sur de Australia	94,8 - 103,2	¿Cómo podemos graficar los datos, para apoyar nuestra resolución a la problemática planteada en el módulo?					
	Parques y áreas residenciales 27.9/64.02/8.1/-/1.3/-/-/8.27		Tianjin, China	70 - 110						
	Parques y áreas residenciales 62.8/32.8/4.43/-/0.74/-/-/7.55			70 - 110						
	Arcilloso -/-/-/-/-/-/-/-		Turretfield, Sur de Australia	80,3 - 104						
	* Donde DS corresponde a la desviación estándar									
	Muestra 1 y Muestra 2									
[] ug/mL	%R	DS								
0,7	102,39		DS	1,36						
1	100,00		T _{1/2} (días)	3						
1,5	102,87		Orden	2						
2,5	100,00		K (degradación cte)	0,01						
Promedio		1,53	LOD (ug/g)	0,082						
			LOQ (ug/g)	0,246						
[] ug/g	%R	DS	Agente Extractante (1)	ACN:MeOH:H ₂ O						
2,5	100,72		Agente Extractante (2)	ACN: DCM						
3	98,67									
5	99,65									
Promedio		2,10								

Figura 9. Continuación Excel para graficar las muestras de la matriz suelos.

Muestra 3									
LOQ (mg/kg)	0,1								
LOD (mg/kg)	0,01								
DS	2,496								
% R	5,844								
Agente Extractante	ACN								
Muestra 4 y 5									
[] ng/mL	%R	DS		LOD (ng/g)	0,03				
5	87,7	1,59		LOQ (ng/g)	0,08				
100	80,47	2,06		Agente Extractante	ACN: DCM				
500	79,91	2,4							
Promedio									
Muestra 6									
[] ng/mL	%R	DS		DS	1,83				
2,5	110,05			MRL (ug/g)	0,5				
10	109,09			T _{1/2} (días)	12				
15	98,48			Orden	2				
80	103,97			K (degradación cte)	0,0001				
100	98,69			LOD (ug/g)	0,08				
		5,5		LOQ (ug/g)	0,26				
				Adsorbente	C ₁₈				

CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo la propuesta de un método de extracción y cuantificación del IMI desde distintas matrices (suelo, miel, polen y abejas) de forma simultánea mediante la revisión sistemática de literatura siguiendo la guía PRISMA, considerando las propiedades fisicoquímicas del insecticida y su efecto de la utilización en las zonas de agricultura para disminuir el impacto medio ambiental, siendo estos últimos puntos los contextos analizados, en particular el insecticida IMI, analizando distintas matrices. Al realizar diferentes búsquedas específicas por las matrices de investigación permitió recopilar toda la información necesaria para poder plantear un método de extracción de IMI desde que permitiera medir de forma simultánea para las distintas matrices a analizar en una investigación futura.

El método QuEChErs junto a la utilización de los instrumentos de extracción como el agitador y la centrífuga mediante la cuantificación de IMI vía HPLC – MS/MS para las muestras de polen y abejas, mientras que para las muestras de miel y suelos vía HPLC - DAD fueron seleccionados puesto que permite disminuir el impacto medio ambiental de la cantidad de residuos relativo a agentes extractantes. Para los métodos previamente seleccionados se evidenció que el porcentaje de recuperación de IMI desde las distintas matrices fueron altos.

Con base en estos resultados, se diseñó un módulo que permita a los estudiantes desarrollar una problemática medio ambiental real (PMR) mediante el desarrollo de un ABP, en el cual pueden trabajar con una gran variedad de artículos científicos y la aplicación de TIC como el software excel para realizar gráficos que permitan relacionar los resultados como, cuál es el mejor agente extractante por tipo de matriz, en función de los porcentajes de recuperación y selección de solventes de extracción y de qué manera en cada una de las matrices se pueden evidenciar el impacto medioambiental del IMI en las diferentes muestras, relacionándolos como un bioindicador de la calidad medio ambiental.

Este módulo puede ser trabajado en colegios de enseñanza media 3º y 4º en la asignatura de ciencias para la ciudadanía, en la unidad relativa a nuestra salud: factores y medicinas, en el cual se consideran los impactos medioambientales de la utilización de plaguicidas y como pueden afectar a nuestra salud, teniendo una gran variedad de artículos que le permitan llegar a las conclusiones necesarias, para poder plantear una posible solución a la problemática medio ambiental desde las diferentes dimensiones, considerando la aplicación del contenido disciplinar de interacciones intermoleculares e intramoleculares.

PROYECCIONES

Se espera que la revisión sistemática de literatura permita realizar una investigación de las fuentes agrícolas de Chile, para que exista una regulación adecuada para la utilización de los plaguicidas que afectan a una especie importante y fundamental para el ecosistema. Además de que el módulo propuesto sea aplicable en los colegios de enseñanza media, específicamente para 3° y 4° medio para generar estudiantes conscientes de querer ser agentes de cambios en el marco de entregar las herramientas necesarias para proporcionar medidas de adaptación al cambio climático a través de promover el ODS 4 y el ODS 14 de la ONU, considerando además que pueda ser adaptado para ser implementado para desarrollar una Unidad relativa a nuestra salud: factores y medicinas, en el cual se incluyen el impacto medioambiental de la utilización de plaguicidas y como estos pueden afectar a nuestra salud, de los planes y programas de Ciencias para la Ciudadanía y en carreras de pregrado de nuestra casa de estudios de manera interdisciplinaria.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdel-Ghany, M. E., Hussein, L. A., & El Azab, N. E. (2017). Multiresidue Analysis of Five Neonicotinoid Insecticides and Their Primary Metabolite in Cucumbers and Soil Using High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection. *Journal of Aoac International*, 100(1), 176-188. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.16-0162>
- Abdel-Ghany, M. F., Hussein, L. A., El Azab, N. F., El-Khatib, A. H., & Linscheid, M. W. (2016). Simultaneous determination of eight neonicotinoid insecticide residues and two primary metabolites in cucumbers and soil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with QuEChERS. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 1031, 15-28. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.06.020>
- Aprueba Norma Técnica N°209 Que Fija Límites Máximos de Residuos de Plaguicidas en Alimentos y Deja sin Efecto la Resolución N°33 Exenta, (2020). <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1152226>
- Baskaran, S., Kookana, R. S., & Naidu, R. (1997). Determination of the insecticide imidacloprid in water and soil using high-performance liquid chromatography [Article]. *Journal of Chromatography A*, 787(1-2), 271-275. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00652-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00652-3)
- Bélanger, J., & Pilling, D. (2019). *The state of the world's biodiversity for food and agriculture*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- Beyer, M., Lenouvel, A., Guignard, C., Eickermann, M., Clermont, A., Kraus, F., & Hoffmann, L. (2018). Pesticide residue profiles in bee bread and pollen samples and the survival of honeybee colonies-a case study from Luxembourg. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 32163-32177. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3187-4>
- Bonmatin, J. M., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreuzweiser, D. P., Krupke, C., Liess, M., Long, E., Marzaro, M., Mitchell, E. A., Noome, D. A., Simon-Delso, N., & Tapparo, A. (2015). Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. *Environ Sci Pollut Res Int*, 22(1), 35-67. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3332-7>
- Bonmatin, J. M., Moineau, I., Charvet, R., Fleche, C., Colin, M. E., & Bengsch, E. R. (2003). A LC/APCI-MS/MS method for analysis of imidacloprid in soils, in plants, and in pollens [Article]. *Analytical Chemistry*, 75(9), 2027-2033. <https://doi.org/10.1021/ac020600b>

- Calatayud-Vernich, P., Calatayud, F., Simó, E., & Picó, Y. (2016). Efficiency of QuEChERS approach for determining 52 pesticide residues in honey and honey bees [Article]. *MethodsX*, 3, 452-458. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2016.05.005>
- Calatayud-Vernich, P., Calatayud, F., Simó, E., Suarez-Varela, M. M., & Picó, Y. (2016). Influence of pesticide use in fruit orchards during blooming on honeybee mortality in 4 experimental apiaries [Article]. *Science of the Total Environment*, 541, 33-41. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.131>
- Carbonell-Rozas, L., Lara, F. J., Iruela, M. D., & Garcia-Campana, A. M. (2020). Capillary liquid chromatography as an effective method for the determination of seven neonicotinoid residues in honey samples. *Journal of Separation Science*, 43(20), 3847-3855. <https://doi.org/10.1002/jssc.202000611>
- Chen, M., Collins, E. M., Tao, L., & Lu, C. S. (2013). Simultaneous determination of residues in pollen and high-fructose corn syrup from eight neonicotinoid insecticides by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(28), 9251-9264. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7338-7>
- Chen, Y. R., Tzeng, D. T. W., & Yang, E. C. (2021). Chronic Effects of Imidacloprid on Honey Bee Worker Development-Molecular Pathway Perspectives. *Int J Mol Sci*, 22(21). <https://doi.org/10.3390/ijms222111835>
- Christian, G. D. (2009). *Química analítica*. McGraw-Hill Interamericana de España S.L.
- Dankyi, E., Gordon, C., Carboo, D., & Fomsgaard, I. S. (2014). Quantification of neonicotinoid insecticide residues in soils from cocoa plantations using a QuEChERS extraction procedure and LC-MS/MS. *Science of the Total Environment*, 499, 276-283. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.051>
- De Mastro, F., Coccozza, C., Traversa, A., Cacace, C., Mottola, F., Mezzina, A., & Brunetti, G. (2022). Validation of a modified QuEChERS method for the extraction of multiple classes of pharmaceuticals from soils. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 9(1), 49. <https://doi.org/10.1186/s40538-022-00305-3>
- Dispone publicación de lista de sustancias peligros para la salud, (2002). <https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=201185>
- Ecuador, C. d. D. I. d. (1963). *Insecticidas*. Centro de Desarrollo. <https://books.google.cl/books?id=-uVFAAAAYAAJ>
- EPA. *Insecticides*. <https://www.epa.gov/caddis-vol2/insecticides#checklist>

- Estrada Atehortúa, A. F., Berrouet Mejía, M. C., & Giraldo, J. A. (2016). Toxicidad por neonicotinoides: revisión de tema y reporte de dos casos. *Medicina UPB*, 35(1), 41-46. <https://doi.org/10.18566/medupb.v35n1.a06>
- FAO. (2020). *Alimentación y agricultura sostenibles*. Retrieved 29/07 from <https://www.fao.org/sustainability/news/detail/es/c/1279267/>
- Food, & Agriculture Organization of the United, N. (2020). *FAOSTAT statistical database*. In [Rome] : FAO, c1997-. <https://www.fao.org/faostat/es/#data/RP>
- Garbisu, C., Becerril, J. M., Epelde, L., & Alkorta, L. (2007). Bioindicadores de la calidad del suelo: herramienta metodológica para la evaluación de la eficacia de un proceso fitorremediador. *Ecosistemas*, 16(2). <https://www.revistaecosistemas.net/index.php/ecosistemas/article/view/127>
- García, G., Aparicio, S., Ullah, R., & Atilhan, M. (2015). Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications. *Energy & Fuels*, 29(4), 2616-2644. <https://doi.org/10.1021/ef5028873>
- García-Chao, M., Agruña, M. J., Calvete, G. F., Sakkas, V., Llompert, M., & Dagnac, T. (2010). Validation of an off line solid phase extraction liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of systemic insecticide residues in honey and pollen samples collected in apiaries from NW Spain [Article]. *Analytica Chimica Acta*, 672(1-2), 107-113. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.03.011>
- García-Perdomo, H. A. (2015). Conceptos fundamentales de las revisiones sistemáticas/metaanálisis [10.1016/j.uroco.2015.03.005]. *Urología Colombiana*, 24(1), 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.uroco.2015.03.005>
- Gbylik-Sikorska, M., Sniegocki, T., & Posyniak, A. (2015). Determination of neonicotinoid insecticides and their metabolites in honey bee and honey by liquid chromatography tandem mass spectrometry [Article]. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 990, 132-140. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2015.03.016>
- González Zuarth, C. A., Vallarino Moncada, A., Pérez Jiménez, J. C., & Low Pfeng, A. M. (2014). *Bioindicadores: guardianes de nuestro futuro ambiental*. El Colegio de la Frontera Sur, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático.
- Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., Doherty, B. W., Gurkan, B., Maginn, E. J., Ragauskas, A., Dadmun, M., Zawodzinski, T. A., Baker, G. A., Tuckerman, M. E., Savinell, R. F., & Sangoro, J. R.

- (2021). Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chemical Reviews*, 121(3), 1232-1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>
- Harris, D. C. (2001). *Análisis químico cuantitativo*.
- Hou, J. B., Xie, W., Hong, D., Zhang, W. H., Li, F., Qian, Y., & Han, C. (2019). Simultaneous determination of ten neonicotinoid insecticides and two metabolites in honey and Royal-jelly by solid - phase extraction and liquid chromatography - tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 270, 204-213. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.068>
- Jeschke, P., Nauen, R., Schindler, M., & Elbert, A. (2011). Overview of the Status and Global Strategy for Neonicotinoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(7), 2897-2908. <https://doi.org/10.1021/jf101303g>
- Jobbágy, E. G., Aguiar, S., Piñeiro, G., & Garibaldi, L. A. (2021). Impronta ambiental de la agricultura de granos en Argentina: revisando desafíos propios y ajenos.
- Jovanov, P., Guzsivany, V., Franko, M., Lazic, S., Sakac, M., Milovanovic, I., & Nedeljkovic, N. (2014). Development of multiresidue DLLME and QuEChERS based LC-MS/MS method for determination of selected neonicotinoid insecticides in honey liqueur. *Food Research International*, 55, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.10.031>
- Jovanov, P., Guzsivany, V., Franko, M., Lazic, S., Sakac, M., Saric, B., & Banjac, V. (2013). Multi-residue method for determination of selected neonicotinoid insecticides in honey using optimized dispersive liquid-liquid microextraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 111, 125-133. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.059>
- Jovanov, P., Guzsivany, V., Lazic, S., Franko, M., Sakac, M., Saric, L., & Kos, J. (2015). Development of HPLC-DAD method for determination of neonicotinoids in honey. *Journal of Food Composition and Analysis*, 40, 106-113. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2014.12.021>
- Juan-Borras, M., Domenech, E., & Escriche, I. (2016). Mixture-risk-assessment of pesticide residues in retail polyfloral honey. *Food Control*, 67, 127-134. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.02.051>
- Kachangoon, R., Vichapong, J., Santaladchaiyakit, Y., & Srijaranai, S. (2020). Cloud-point extraction coupled to in-situ metathesis reaction of deep eutectic solvents for preconcentration and liquid chromatographic analysis of neonicotinoid insecticide residues in water, soil and urine samples. *Microchemical Journal*, 152, Article 104377. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104377>

- Khan, N., Ali, M., Yaqub, G., & Sadiq, Z. (2016). HPLC determination and comparative analysis of persistent organic compounds in different environmental matrices [Article]. *Asian Journal of Chemistry*, 28(2), 339-342. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2016.19313>
- Kiljanek, T., Niewiadowska, A., Semeniuk, S., Gaweł, M., Borzęcka, M., & Posyniak, A. (2016). Multi-residue method for the determination of pesticides and pesticide metabolites in honeybees by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry—Honeybee poisoning incidents [Article]. *Journal of Chromatography A*, 1435, 100-114. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.045>
- Konieczka, P. (2012). 2.31 - Validation and Regulatory Issues for Sample Preparation. In J. Pawliszyn (Ed.), *Comprehensive Sampling and Sample Preparation* (pp. 699-711). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00064-8>
- Kou, D., & Mitra, S. (2003). Extraction of Semivolatile Organic Compounds from Solid Matrices. In *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry* (pp. 139-182). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471457817.ch3>
- Kumar, N., Narayanan, N., & Gupta, S. (2018). Application of magnetic molecularly imprinted polymers for extraction of imidacloprid from eggplant and honey [Article]. *Food Chemistry*, 255, 81-88. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.061>
- Laaniste, A., Leito, I., Rebane, R., Lohmus, R., Lohmus, A., Punga, F., & Kruve, A. (2016). Determination of neonicotinoids in Estonian honey by liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 51(7), 455-464. <https://doi.org/10.1080/03601234.2016.1159457>
- Lehotay, S. J., & Collaborators:. (2019). Determination of Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate: Collaborative Study. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 90(2), 485-520. <https://doi.org/10.1093/jaoac/90.2.485>
- Lehotay, S. J., de Kok, A., Hiemstra, M., & Van Bodegraven, P. (2005). Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *J AOAC Int*, 88(2), 595-614.
- Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D. J., & Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment*:

<https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>

- Martel, A. C., & Lair, C. (2011). Validation of a highly sensitive method for the determination of neonicotinoid insecticides residues in honeybees by liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry [Article]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 91(10), 978-988. <https://doi.org/10.1080/03067310903524822>
- Martinez-Perez-Cejuela, H., Pravcova, K., Ceslova, L., Simo-Alfonso, E. F., & Herrero-Martinez, J. M. (2021). Zeolitic imidazolate framework-8 decorated with gold nanoparticles for solid-phase extraction of neonicotinoids in agricultural samples. *Microchimica Acta*, 188(6), Article 197. <https://doi.org/10.1007/s00604-021-04872-4>
- McMillan, J. (2016). 13 - Principles of Analytical Validation. In P. Ciborowski & J. Silberring (Eds.), *Proteomic Profiling and Analytical Chemistry (Second Edition)* (pp. 239-251). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63688-1.00013-6>
- Moghaddam, N. S., Zakaria, M. P., Omar, D., & Sijam, K. (2012). Extraction Efficiency and HPLC Determination of Imidacloprid in Soil. *Soil & Sediment Contamination*, 21(8), 985-995. <https://doi.org/10.1080/15320383.2012.712071>
- Muzlera, J., & Salomón, A. *Diccionario del agro iberoamericano*. <https://books.google.cl/books?id=I457zgEACAAJ>
- Nates Parra, G. (2016). *Iniciativa Colombiana de Polinizadores Capítulo Abejas*.
- Niell, S., Jesus, F., Perez, C., Mendoza, Y., Diaz, R., Franco, J., Cesio, V., & Heinzen, H. (2015). QuEChERS Adaptability for the Analysis of Pesticide Residues in Beehive Products Seeking the Development of an Agroecosystem Sustainability Monitor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(18), 4484-4492. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00795>
- Olivares-Castro, G., Cáceres-Jensen, L., Guerrero-Bosagna, C., & Villagra, C. (2021). Insect Epigenetic Mechanisms Facing Anthropogenic-Derived Contamination, an Overview. *Insects*, 12(9), 780. <https://www.mdpi.com/2075-4450/12/9/780>
- Page, M. J., McKenzie, J. E., Bossuyt, P. M., Boutron, I., Hoffmann, T. C., Mulrow, C. D., Shamseer, L., Tetzlaff, J. M., Akl, E. A., Brennan, S. E., Chou, R., Glanville, J., Grimshaw, J. M., Hróbjartsson, A., Lalu, M. M., Li, T., Loder, E. W., Mayo-Wilson, E., McDonald, S., McGuinness, L. A., Stewart, L. A., Thomas, J., Tricco, A. C., Welch, V. A., Whiting, P., Moher, D., Yepes-Nuñez, J. J., Urrútia, G., Romero-García, M., & Alonso-Fernández, S. (2021). Declaración PRISMA 2020: una guía actualizada para la

- publicación de revisiones sistemáticas. *Revista Española de Cardiología*, 74(9), 790-799. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.recesp.2021.06.016>
- Pirard, C., Widart, J., Nguyen, B. K., Deleuze, C., Heudt, L., Haubruge, E., De Pauw, E., & Focant, J. F. (2007). Development and validation of a multi-residue method for pesticide determination in honey using on-column liquid-liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [Article]. *Journal of Chromatography A*, 1152(1-2), 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.035>
- Pohorecka, K., Skubida, P., Miszczak, A., Semkiw, P., Sikorski, P., Zagibajło, K., Teper, D., Kołtowski, Z., Skubida, M., Zdańska, D., & Bober, A. (2012). Residues of neonicotinoid insecticides in bee collected plant materials from oilseed rape crops and their effect on bee colonies [Article]. *Journal of Apicultural Science*, 56(2), 115-134. <https://doi.org/10.2478/v10289-012-0029-3>
- Quattrocchi, O. A., de Andrizzi, S. I. A., & Laba, R. F. (1992). *Introducción a la HPLC: aplicación y práctica*. Artes Gráficas Farro.
- Rezaee, M., Assadi, Y., Milani Hosseini, M. R., Aghae, E., Ahmadi, F., & Berijani, S. (2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *J Chromatogr A*, 1116(1-2), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.007>
- Rezaee, M., Yamini, Y., & Faraji, M. (2010). Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2342-2357. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.088>
- Schöning, R., & Schmuck, R. (2003). Analytical determination of imidacloprid and relevant metabolite residues by LC MS/MS [Conference Paper]. *Bulletin of Insectology*, 56(1), 41-50. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-14644404418&partnerID=40&md5=6621be5b7c4314d6de48a3b0066743c0>
- Sefiloglu, F. O., Tezel, U., & Balcioglu, I. A. (2021). Validation of an Analytical Workflow for the Analysis of Pesticide and Emerging Organic Contaminant Residues in Paddy Soil and Rice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(11), 3298-3306. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c06111>
- Sharma, S., Mandal, K., & Singh, B. (2014). Sensitive methodology for simultaneous determination of residues of imidacloprid and its metabolites in sugarcane leaves and soil [Article]. *Journal of Aoac International*, 97(4), 1183-1188. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.13-010>

- Sheets, L. P. (2010). Chapter 95 - Imidacloprid: A Neonicotinoid Insecticide. In R. Krieger (Ed.), *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology (Third Edition)* (pp. 2055-2064). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374367-1.00095-1>
- Shrawan Kumar, S., Vikas, K., & Subhajit, P. (2021). Insect Resistance to Neonicotinoids - Current Status, Mechanism and Management Strategies. In R. Ramón Eduardo Rebolledo (Ed.), *Insecticides* (pp. Ch. 20). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.101129>
- Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem Rev*, 114(21), 11060-11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- Sophia Lafferty-Hess, J. R. M. D. S. I. J. D. R. K. (2020). Conceptualizing Data Curation Activities Within Two Academic Libraries. *Journal of Librarianship and Scholarly Communication*, 8(1). <https://www.iastatedigitalpress.com/jlsc/article/id/12867/>
- Stanley, J., & Preetha, G. (2016). Pesticide Toxicity to Earthworms: Exposure, Toxicity and Risk Assessment Methodologies. In J. Stanley & G. Preetha (Eds.), *Pesticide Toxicity to Non-target Organisms: Exposure, Toxicity and Risk Assessment Methodologies* (pp. 277-350). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-017-7752-0_5
- Stefanut, M. N., Dobrescu, M., Cata, A., Fitigau, F. I., Osser, G., Lile, I. E., Bondar, L. I., & Ienascu, I. M. C. (2021). HPLC-DAD METHOD FOR DETECTION OF SOME PESTICIDE RESIDUES IN SOIL AND CROPS CULTIVATED IN BANAT COUNTY. *Journal of Science and Arts*(1), 307-314. <https://doi.org/10.46939/J.Sci.Arts-21.1-b07>
- Thuyet, D. Q., Yamazaki, K., Phong, T. K., Watanabe, H., Nhung, D. T. T., & Takagi, K. (2010). Determination of imidacloprid in paddy water and soil by liquid chromatography electrospray ionization-tandem mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 65(8), 843-847. <https://doi.org/10.1134/s1061934810080149>
- Tomasini, D., Sampaio, M. R. F., Caldas, S. S., Buffon, J. G., Duarte, F. A., & Primel, E. G. (2012). Simultaneous determination of pesticides and 5-hydroxymethylfurfural in honey by the modified QuEChERS method and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Talanta*, 99, 380-386. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.05.068>
- Vasilescu, M. N., & Medvedovici, A. V. (2005). PESTICIDES. In P. Worsfold, A. Townshend, & C. Poole (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)* (pp. 55-71). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00702-0>

- Watanabe, E., & Seike, N. (2021). Liquid Chromatographic Determination of Trace Bioavailable Neonicotinoids in Soil with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Its Application for Experimental Monitoring [Article]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(14), 4284-4293. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c06327>
- Xue, S. K., & Selim, H. M. (1995). Modeling Adsorption-Desorption Kinetics of Alachlor in a Typic Fragiudalf. *Journal of Environmental Quality*, 24(5), 896-903. <https://doi.org/https://doi.org/10.2134/jeq1995.00472425002400050017x>
- Yaqub, G., Iqbal, K., Sadiq, Z., & Hamid, A. (2017). RAPID DETERMINATION OF RESIDUAL PESTICIDES AND POLYAROMATIC HYDROCARBONS IN DIFFERENT ENVIRONMENTAL SAMPLES BY HPLC. *Pakistan Journal of Agricultural Sciences*, 54(2), 355-361. <https://doi.org/10.21162/pakjas/17.5057>
- Ying, G. G., & Kookana, R. S. (2004). Simultaneous determination of imidacloprid, thiacloprid, and thiamethoxam in soil and water by high-performance liquid chromatography with diode-array detection [Article]. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 39(5-6), 737-746. <https://doi.org/10.1081/LESB-200030808>
- Young, M. S., Early, M. F., Mallet, C. R., & Krol, J. (2001). Application of a mixed-mode solid-phase extraction and cleanup procedure for LC/MS determination of thiabendazole and carbendazim in apple juice. *JAOAC Int*, 84(5), 1608-1613.
- Zhou, Y., Lu, X. X., Fu, X. F., Yu, B., Wang, D., Zhao, C., Zhang, Q., Tan, Y., & Wang, X. Y. (2018). Development of a fast and sensitive method for measuring multiple neonicotinoid insecticide residues in soil and the application in parks and residential areas. *Analytica Chimica Acta*, 1016, 19-28. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.047>
- Zygler, A., Słomińska, M., & Namieśnik, J. (2012). 2.04 - Soxhlet Extraction and New Developments Such as Soxtec. In J. Pawliszyn (Ed.), *Comprehensive Sampling and Sample Preparation* (pp. 65-82). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00037-5>

**ANEXO 1****Bioindicadores de calidad ambiental****Fecha:****Integrantes:** _____

_____***Eje Ciencias para la ciudadanía:***

- Investigar sustancias químicas de uso cotidiano en el hogar y el trabajo (medicamentos, detergentes y plaguicidas, entre otros), analizando su composición, reactividad, riesgos potenciales y medidas de seguridad asociados (manipulación, almacenaje y eliminación) (OA 1).

Objetivos:

- ❖ Establecer relaciones entre muestras extraídas con las políticas públicas asociadas a la localización
- ❖ Generar un gráfico a partir de los porcentajes de recuperación relacionados a su interacción adsorbato/ adsorbente obtenidos visualizando la contaminación de los sistemas.
- ❖ Plantear una posible solución a la problemática ambiental desde una dimensión (política, social, cultural o económica)

Sección 1:Contextualización problemática ambiental

Los organismos del suelo están compuestos por numerosas especies que ocupan un amplio rango de nichos ecológicos y son representativos en diferentes sistemas edáficos. La estructura de la comunidad edáfica es tradicionalmente impactada por las prácticas agronómicas, específicamente por la alta utilización de agroquímicos, tanto en términos de abundancia, riquezas y el rol que desempeñan para la producción de recursos alimentarios para la población. Por esta razón, la diversidad y abundancia de las biomasas que podemos encontrar en los sistemas edáficos son consideradas valiosos bioindicadores de los procesos de degradación en los suelos agrícolas.

Escanéame*QR 1 : Cuento de sensibilización medio ambiental*

Lee el siguiente cuento en QR 1, reflexiona en torno del efecto del cambio climático y la utilización de agroquímicos en los suelos.

Pero...



¿Qué es un bioindicador?

Un bioindicador consiste en una especie vegetal, hongo o animal; o conformado por un grupo de especies cuya presencia nos da información sobre las características de los ecosistemas edáficos (Garbisu et al., 2007) (físicoquímica, micro climáticas, biológicas y funcionales) del medio ambiente, o sobre el impacto de ciertas prácticas en el medio, por lo tanto, los bioindicadores ayudan a detectar alteraciones en los ecosistemas tales como la explotación excesiva, contaminación o cambio climático, a partir de ello, podemos establecer fuentes de principales de los efectos y señalar rutas de acción (González Zuarth et al., 2014). Por tanto, es necesario avanzar en las técnicas de cuantificación de contaminantes tales como, insecticidas en el medio ambiente, con el propósito de evaluar la contaminación de recursos no renovables como suelos y aguas, para ello debemos tener en cuenta los parámetros de cinética para entender el comportamiento adsorbato/adsorbente, es decir, el analito (IMI) y su matriz (polen, miel, abejas y suelo).



¿Cómo podemos relacionar los parámetros de cinética de adsorción con el porcentaje de recuperación de IMI de las muestras?

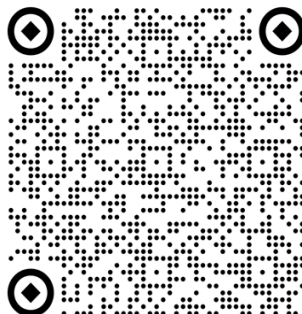
Para ello debemos primero entender que la adsorción implica la concentración de uno o más componentes de un gas o un líquido en la superficie de un sólido, siendo el sólido denominado adsorbente y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, con mayor concentración se conoce como adsorbato. Esta adsorción se establece por la interacción de las fuerzas del fluido con la superficie sólida. Para poder representar esta relación se considera la cantidad adsorbida (concentración) a una temperatura determinada, la cual se denomina isoterma de adsorción. Existe una cuantificación asociada a los parámetros cinéticos, mediante modelos, en los cuales podemos ver representados por su constante de adsorción, constante de desorción, linealidad del modelo, etc. Según los valores obtenidos podemos evidenciar que es lo que realmente está ocurriendo con las muestras y las diversas matrices.



Descripción de la problemática



QR 2: Noticia sobre disminución de abejas



QR 3: Plaguicidas en miel



QR 4: Efecto y regulación de los plaguicidas sobre las

Para comprender de mejor manera la problemática puede ingresar al código QR 2 que lo llevará a una noticia respecto a la disminución de abejas, el código QR 3 la información sobre el hallazgo de plaguicidas en la miel y por último el efecto y regulación de los plaguicidas sobre las abejas un archivo desde la Biblioteca del Congreso Nacional de Chile (BCN).



¿Cuáles son las especies afectadas por la utilización de plaguicidas?

En los sistemas edáficos son ecosistemas dinámicos que presentan la entrada, salidas, reservas y flujos, el suelo corresponde a la interfase de estas interacciones (Bélanger & Pilling, 2019). Para generar la explotación de los suelos, en los cuales, existe una enorme cantidad de especies terrestres que son susceptibles a los elementos incorporados como plaguicidas, como la diversidad de las especies es muy alta que podemos encontrar en los suelos, entre ellos podemos resaltar, organismos que poseen receptores de acetilcolina nicotínico postsináptico, lo que genera parálisis que lleva a la muerte en pocas hora, específicamente en la utilización de neonicotinoides, como el Imidacloprid (IMI), el cual es uno de los más utilizados a nivel mundial, el cual se aplica el suelo, semillas, maderas y pastos, como también en tratamientos foliares en cultivos como cereales, algodón granos, leguminosas, etc. (Goulson, 2013), pero *¿cuál es la relación entre la disminución de las abejas con la utilización de los neonicotinoides específicamente el IMI?*

Debemos considerar que las abejas se alimentan casi exclusivamente de néctar y polen de las flores que podemos encontrar en cada uno de los cultivos (Nates Parra, 2016), recordando que el proceso de producción de un fruto, parte inicialmente con la etapa de floración, en la cual podemos encontrar una gran cantidad de abejas contribuyendo al proceso, posteriormente a partir de la flor, obtenemos el fruto, es por ello, que en las zonas de cultivo podemos encontrar esta especie en particular, para poder producir mayor cantidad y que no estén expuestas a plagas, se utilizan los agroquímicos tales como IMI (Simon-Delso et al., 2015). No obstante, lo que no tenemos en consideración es que la especie no objetiva, que serían las abejas se encuentran nidificando en el suelo (Lopez-Aliste et al., 2021). Con base en lo anterior *¿Qué agente extractante es más eficiente para la recuperación de IMI considerando las propiedades de las distintas muestras?*



Puedes complementar información sobre la problemática escaneando el código QR 5.

En vista de los antecedentes antes proporcionados, en la presente investigación tomaremos los resultados de métodos de extracción realizados a cuatros tipos de muestra: Polen, miel, abejas y suelo. En cada una de las tablas encontraras información sobre el tipo de muestra, localización de extracción y los porcentajes de recuperación obtenidos en cada uno.



QR 5: Video explicativo de la problemática ambiental

Para poder dar resolución a la problemática medio ambiental, puedes utilizar los siguientes documentos contenidos en el drive, el cual obtendrás escaneando el QR 6, en el cual, encontrarás el Excel para realizar el gráfico, los artículos relacionados a cada muestra, en sus respectivas matrices.





Tabla 1. Tipo matriz, características muestras, localización de extracción y porcentaje de recuperación de IMI.

<i>Tipo matriz</i>	<i>Características muestra</i>	<i>Localización</i>	<i>% Recuperación</i>
<i>Polen</i>	Muestras de polen de 5 colmenares	Heinerscheid, Reichlange, Lorentzweiler, Linger y Rolling	77
	Muestras de panal	Uruguay	84 - 94
	Pólenes en blanco de colmenas de abejas	Worcester Massachusetts	85 - 117
<i>Abejas</i>	Abejas melíferas congelada	7 zonas de Uruguay	88 - 105
	Abejas melíferas	4 zonas de Valencia Chiva, Montroi, Barxeta y Carcaixent	87 - 91
	Abejas melíferas	4 zonas de Valencia Chiva, Montroi, Barxeta y Carcaixent	70- 100
	Cítricos y árboles frutales	4 zonas de Valencia	30 - 96
<i>Miel</i>	Poliflorales	España	96 - 113
	Multiflor, naranjo, eucalipto y romero	Granada (España)	74.1 – 104.8
	Cultivos de canola	Polonia	70 - 110
	Apicultores estonios	Estonia	70 - 120
<i>Tipo muestra</i>	<i>Características muestra</i> A ¹ /L ² /a ³ /MO ⁴ /CO ⁵ /N ⁶ (%)/CEC ⁷ /CE ⁸ / pH _(H₂O)	<i>Localización</i>	<i>% Recuperación</i>
<i>Suelo</i>	Cultivo de pepino -/-/-/-/-/-/-/-	El cairo, Egipto	91 - 109
	Cultivo de pepino -/-/-/-/-/-/-/-	El cairo, Egipto	90
	Arcilloso -/-/-/-/-/-/-/-	Turretfield, Sur de Australia	94.8 – 103.2
	Parques y áreas residenciales 27.9/64.02/8.1/-/1.3/-/-/-/8.27	Tianjin, China	70 - 110
	Parques y áreas residenciales 62.8/32.8/4.43/-/0.74/-/-/-/7.55	Tianjin, China	70 - 110
	Arcilloso -/-/-/-/-/-/-/-	Turretfield, Sur de Australia	80.3 - 104

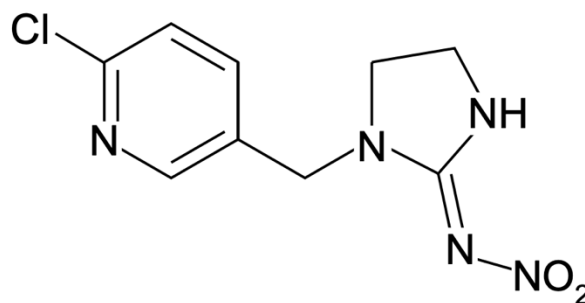
Tabla 2. Características del Imidacloprid

Nombre pesticida [CAS RN]	Formula	Masa molar (g·mol ⁻¹)	Uso y APPR ^a	<i>pKa</i> ^b	<i>K_{ow}</i> ^c	<i>S_{SO}</i> ^d (g L ⁻¹)	<i>S_w</i> ^e (g L ⁻¹)	<i>DT₅₀</i> ^f (días)
Imidacloprid (IMI) 1-(6-cloro-3piridilmetil)- Nnitroimidazolidin- 2-ilidenamina [138261-41-3]	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255.66	Insecticida sistémico, con acción de contacto e ingestión, recomendado para el control de pulgones, chanchitos blancos, conchuelas y otras plagas en frutales, vides, hortalizas y cereales.	Sin disociación	0.57 a pH 7.0	67 en DCM* 0.69 en C ₆ H ₅ CH ₃ * 0.1 en C ₆ H ₁₄ 2.3 en C ₃ H ₈ O*	0,61 a 20°C	191 (en condiciones aéreas)

APPR terrestre 8 – 35 g/hL y para uso aéreo 30- 40 g/ha

Estructura química del insecticida Imidacloprid (IMI)

Figura 1



Fuente: (Papp, 2014)

APPR= tasa de aplicación; ^b*pKa*=constante de disociación; ^c*K_{ow}*=coeficiente de partición octanol/agua; ^d*S_{SO}*= Solubilidad en solventes orgánicos; ^e*S_w*= Solubilidad en agua; ^f*DT₅₀*= Tiempo de vida media en el suelo * Todas las solubilidades fueron medidas a 20°C; DCM: Diclorometano; C₆H₅CH₃: Tolueno ; C₆H₁₄:n- hexano; C₃H₈O: 2-propanol *Nota.* La información presente en esta tabla fue adaptada de (Lewis et al., 2016)



Preguntas para reflexionar

Según la información expuesta en las tablas contesta las siguientes preguntas. Debes justificar tus respuestas (puedes buscar información extra en internet en sitios confiables)

1. ¿Por qué es importante conocer la procedencia (ubicación geográfica) de las muestras, en donde posteriormente se ejecuta el método de extracción de IMI en éstas para obtener su % de recuperación?

2. ¿Qué representa el % de recuperación de IMI en los distintos tipos de muestras?

3. ¿De qué manera podemos relacionar el % de recuperación de IMI con la procedencia de las muestras?

4. ¿De qué manera podemos relacionar la solubilidad del extractante informada en la tabla 2, con el extractante utilizado en la extracción propuesta en las muestras?



5. ¿Cómo podemos relacionar el % de recuperación de IMI con el agente extractante, considerando los datos entregado en la tabla 2?

6. ¿ De qué manera influye las propiedades fisicoquímicas del IMI con la interacción con las diferentes matrices, es decir, que características y/o propiedades fisicoquímicas permiten generar la interacción muestra-analito?

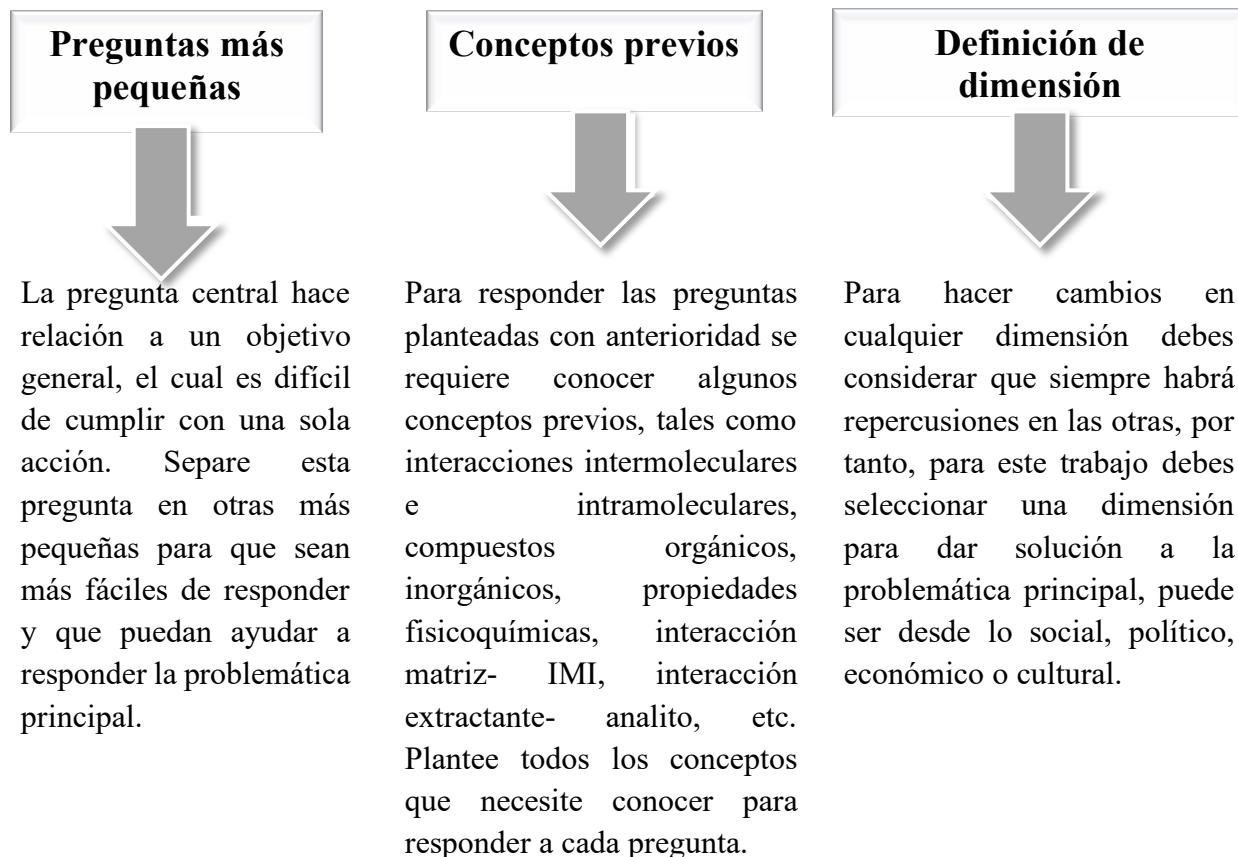
7. ¿ Qué tipos de interacciones, ya sean del intermoleculares o intramoleculares se evidencia de acuerdo a las propiedades fisicoquímicas?



Sección 2: Lluvia de ideas

En esta sección se les invita a discutir algunas ideas con el fin de ordenar la investigación y desarrollar herramientas que permitan responder la siguiente pregunta, además debes tener en consideración de que solo escogerán un tipo de muestra a trabajar.

¿Qué agente extractante es más eficiente para la recuperación de IMI considerando las propiedades de las distintas muestras?



2.1 Adquisición de conocimientos.

- ❖ Cada integrante del grupo debe buscar información que le permita desarrollar la interrogante asociada a la dimensión seleccionada por su equipo y con la muestra seleccionada.
- ❖ Recuerde que debe registrar la fuente de toda la información que recolecten.



Sección 3: Definición de un método experimental

El trabajo se realiza utilizando los datos recopilados en las tablas mostradas anteriormente. Para lo cual es necesario que conozcan dos aspectos fundamentales:

- ¿Qué se busca cuantificar en esta investigación?
- ¿Cuál es índice de riesgo?

Para responder dichas interrogantes, te recomendamos analizar las siguientes preguntas:

1. ¿En qué territorio son las muestras estudiadas?, ¿Cuáles son las políticas públicas respecto a la utilización de agroquímicos?

2. ¿Cuál es el efecto de los agroquímicos en las muestras?

3. ¿Cómo se relaciona el % de recuperación de IMI con las muestras estudiadas y las políticas públicas actuales de dicha localización?



Sección 4: Análisis de datos experimentales.

El paso siguiente requiere del uso de computadores para generar gráficos, que permitan modelar el %de recuperación de IMI en relación con las muestras analizadas (g) y de qué manera el agente extractante es más eficiente para cuantificar el nivel de contaminación según el bioindicador seleccionado. Analizando el índice de riesgos de otras especies que vivan en dicho entorno.

Sección 5: Conclusiones

Una vez obtenidos todos los gráficos que requiera para organizar sus datos, deben proceder a iniciar las conclusiones a partir de sus resultados. En la cual debe plantear una posible solución desde cualquiera del dimensiones mencionadas con anterior. El producto lo puede presentar mediante una infografía y/o vídeo. Recuerde que las conclusiones deben permitir responder a la pregunta central:

¿Cómo podemos evidenciar que la población de abejas probablemente se encuentre expuestas a dosis letales de Imidacloprid considerando los porcentajes de recuperación con el agente extractante?

Sección 6: Presentación



QR 7: Rúbrica de video



QR 8: Rúbrica de infografía

En el QR 7 y QR 8 encontrará las rúbricas que serán utilizadas para su evaluación de la presentación final, recuerda que debes presentar tu propuesta en una infografía, vídeo o cualquier instrumento que sea conversado previamente con tu profesor. Es recomendable que lean con detención para planificar de forma satisfactoria su presentación.

**Referencias a utilizar**

- Aprueba Norma Técnica N°209 Que Fija Límites Máximos de Residuos de Plaguicidas en Alimentos y Deja sin Efecto la Resolución N°33 Exenta, (2020). <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1152226>
- Bélangier, J., & Pilling, D. (2019). *The state of the world's biodiversity for food and agriculture*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- Dispone publicación de lista de sustancias peligros para la salud, (2002). <https://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=201185>
- EPA. *Insecticides*. <https://www.epa.gov/caddis-vol2/insecticides#checklist>
- FAO. (2020). *Alimentación y agricultura sostenibles*. Retrieved 29/07 from <https://www.fao.org/sustainability/news/detail/es/c/1279267/>
- Food, & Agriculture Organization of the United, N. (2020). *FAOSTAT statistical database*. In [Rome] : FAO, c1997-. <https://www.fao.org/faostat/es/#data/RP>
- Garbisu, C., Becerril, J. M., Epelde, L., & Alkorta, L. (2007). Bioindicadores de la calidad del suelo: herramienta metodológica para la evaluación de la eficacia de un proceso fitorremediador. *Ecosistemas*, 16(2). <https://www.revistaecosistemas.net/index.php/ecosistemas/article/view/127>
- González Zuarth, C. A., Vallarino Moncada, A., Pérez Jiménez, J. C., & Low Pfeng, A. M. (2014). *Bioindicadores: guardianes de nuestro futuro ambiental*. El Colegio de la Frontera Sur, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático.
- Goulson, D. (2013). An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. *Journal of Applied Ecology*, 50(4), 977-987.
- Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D. J., & Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>
- Lopez-Aliste, M., Flores-Prado, L., Ruz, L., Sepúlveda, Y., Rodríguez, S., Saraiva, A., & Fontúrbel, F. (2021). Wild bees of Chile: a database on taxonomy, sociality, and ecology. *Ecology*, 102. <https://doi.org/10.1002/ecy.3377>
- Papp, Z. (2014). Different Silver-Modified Zinc Oxides for Photocatalytic Degradation of Imidacloprid. *Chemija*, 25, 1-4.
- Simon-Delso, N., Amaral-Rogers, V., Belzunces, L. P., Bonmatin, J. M., Chagnon, M., Downs, C., Furlan, L., Gibbons, D. W., Giorio, C., Girolami, V., Goulson, D., Kreutzweiser, D. P., Krupke, C. H., Liess, M., Long, E., McField, M., Mineau, P., Mitchell, E. A. D., Morrissey, C. A., Noome, D. A., Pisa, L., Settele, J., Stark, J. D., Tapparo, A., Van Dyck, H., Van Praagh, J., Van der Sluijs, J. P., Whitehorn, P. R., & Wiemers, M. (2015). Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): trends, uses, mode of action and metabolites. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 5-34. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3470-y>

**ANEXO 2**
Rúbrica de infografía

Nombre de los integrantes:			
Curso:			
Puntaje total: 40	Escala de evaluación: 60%	Puntaje obtenido:	Calificación:

Aspecto	Niveles de desempeño				
	5	4	3	2	1
Contenidos e ideas centrales	La infografía muestra todas las ideas centrales, con gran capacidad de síntesis	La infografía muestra la mayoría de las ideas centrales, con buena capacidad de síntesis.	La infografía muestra algunas de las ideas centrales, con capacidad de síntesis.	La infografía muestra algunas ideas centrales, con poca capacidad de síntesis.	La infografía no destaca ideas o hechos principales, sin evidencia de capacidad de síntesis.
Estructura y organización	La infografía tiene una estructura muy clara. En ella están presentes los todos los elementos de una infografía (titular, texto, cuerpo, fuente y crédito) y existe un equilibrio perfecto entre el texto y la imagen.	La infografía tiene una estructura clara. En ella están presentes los todos elementos de una infografía (titular, texto, cuerpo, fuente y crédito), la información visual y textual están bien equilibradas	La infografía tiene una estructura bastante clara. No obstante, falta uno de los elementos característicos de una infografía (titular, texto, cuerpo, fuente o crédito) y no existe un buen equilibrio entre la información visual y textual.	La infografía tiene una estructura poco clara. Solo presenta uno o dos de los elementos que le son propios (titular, texto, cuerpo, fuente o crédito) y, la información visual y textual no está equilibrada.	La infografía no tiene una estructura clara. Solo presenta uno de los elementos que le son propios (titular, texto, cuerpo, fuente o crédito) y no se respetan las características que deberían presentar este tipo de elementos.
Imágenes y colores	La totalidad de las ideas o hechos principales están representado mediante imágenes, con tamaño de letra apropiado y uso de colores que contribuyen a asociar y apoyan con total claridad el mensaje que se quiere transmitir.	La mayoría de las ideas o hechos principales están representados mediante imágenes, con tamaño de letra apropiado y uso de colores que contribuyen a asociar y apoyan con claridad el mensaje que se quiere transmitir	La mayoría de las ideas o hechos principales están representados mediante imágenes, con tamaño de letra apropiado y uso de colores que no contribuyen ni apoya de manera clara el mensaje que se quiere transmitir.	Reducido número de ideas o hechos principales están representados mediante imágenes y no se adecúan al mensaje que se quiere transmitir.	Poco número de ideas o hechos principales están representados mediante imágenes y no aportan al mensaje que se quiere transmitir.
Redacción	Las ideas están expresadas con total claridad	Las ideas están expresadas con claridad.	Las ideas no están expresadas con la suficiente claridad.	Las ideas no están expresadas con claridad.	No presenta ideas con total claridad.
Ortografía	No aparecen errores gramaticales ni ortográficos	Aparece algún error gramatical u ortográfico.	Aparecen dos errores gramaticales u ortográficos.	Aparecen tres errores gramaticales u ortográficos.	Aparecen más de tres errores gramaticales u ortográficos.
Presentación	El trabajo presenta total prolijidad en los siguientes aspectos: orden, limpio, sin arrugas, sin lápiz mina.	El trabajo presenta prolijidad en los siguientes aspectos: orden, limpio, sin arrugas, sin lápiz mina.	El trabajo no presenta prolijidad en uno de estos aspectos: ordenado, limpio, sin arrugas, sin lápiz mina.	El trabajo no presenta prolijidad más de un aspecto: ordenado, limpio, sin arrugas, sin lápiz mina.	El trabajo no presenta prolijidad en la mayoría de los aspectos (ordenado, limpio, sin arrugas, sin lápiz mina).
Disciplinar	Plantea una posible solución de la problemática ambiental desde una dimensión, considera el tipo de muestra y el efecto del Imidacloprid en ellos.	Plantea parcialmente una posible solución de la problemática ambiental desde una dimensión, considera el tipo de muestra y el efecto del Imidacloprid en ellos.	Plantea parcialmente una posible solución de la problemática ambiental desde una dimensión poco clara, considera el tipo de muestra y el efecto del Imidacloprid en ellos no lo expresa con la suficiente claridad.	Plantea una posible solución de la problemática ambiental utilizando parcialmente una dimensión, considerando parcialmente el tipo de muestra y el efecto del Imidacloprid en ellos.	Plantea no plantea solución de la problemática ambiental desde de una dimensión, no considera el tipo de muestra ni el efecto del Imidacloprid en ellos.
Puntualidad	Entrega su trabajo en el tiempo acordado	Entrega su trabajo a las pocas horas después de la fecha acordada.	Entrega su trabajo en nuevo plazo acordado	Entrega su trabajo a las pocas horas después del nuevo plazo acordado	Entrega su trabajo fuera del 2º plazo acordado

**ANEXO 3**
Rúbrica de video

Nombre de los integrantes:			
Curso:			
Puntaje total: 40	Escala de evaluación: 60%	Puntaje obtenido:	Calificación:

Aspecto	Niveles de desempeño				
	5	4	3	2	1
Contenidos e ideas centrales	El video muestra las ideas centrales, con gran capacidad de síntesis.	El video muestra la mayoría de las ideas centrales, con buena capacidad de síntesis.	El video muestra algunas de las ideas centrales, con capacidad de síntesis.	El video muestra algunas ideas centrales, con poca capacidad de síntesis.	El video no destaca ideas o hechos principales, sin evidencia de capacidad de síntesis.
Estructura y organización	El video tiene una estructura muy clara. En el están presentes los todos los elementos de un video (saludo y planteamiento, desarrollo del tema, presenta puntos clave, cierre e invitación a la reflexión)	El video tiene una estructura clara. En el están presentes los todos los elementos de un video (saludo y planteamiento, desarrollo del tema, presenta puntos clave, cierre e invitación a la reflexión)	El video tiene una estructura bastante clara. No obstante, falta uno de los elementos de un video (saludo y planteamiento, desarrollo del tema, presenta puntos clave, cierre e invitación a la reflexión)	El video tiene una estructura poco clara. Solo presenta uno o dos de los elementos de un video (saludo y planteamiento, desarrollo del tema, presenta puntos clave, cierre e invitación a la reflexión)	El video no tiene una estructura clara. Solo presenta uno de los elementos que le son propios (saludo y planteamiento, desarrollo del tema, presenta puntos clave, cierre e invitación a la reflexión)
Diálogos	La cantidad de diálogo es pertinente al tiempo total disponible, en el cual se considera una secuencia de ideas relacionadas temporalmente	La cantidad de diálogo es pertinente al tiempo total disponible, en el cual se considera una secuencia parcial de ideas relacionadas temporalmente.	Poco diálogo en función del tiempo total disponible, pero hay una secuencia de las ideas relacionadas temporalmente.	Poco diálogo en función del tiempo total disponible, escasa secuencia de las ideas relacionadas temporalmente.	Muy poco diálogo en función al tiempo total disponible, no hay una secuencia de ideas relacionadas temporalmente.
	Las ideas están expresadas con total claridad	Las ideas están expresadas con claridad.	Las ideas no están expresadas con la suficiente claridad.	Las ideas no están expresadas con claridad.	No presenta ideas con total claridad.
	El lenguaje utilizado es pertinente, contiene indicaciones de énfasis o tonos de voz si son necesarios	El lenguaje utilizado es parcialmente pertinente, contiene indicaciones de énfasis o tonos de voz si son necesarios	El lenguaje utilizado es parcialmente pertinente, contiene indicaciones de énfasis o tonos de voz si son necesarios	El lenguaje utilizado es escasamente pertinente, contiene parcialmente de énfasis o tonos de voz si son necesarios	El lenguaje utilizado no es pertinente, no contiene indicaciones de énfasis o tonos de voz si son necesarios
Presentación	El trabajo presenta total prolijidad en los siguientes aspectos: textos e imágenes claras, efectos y transiciones, no se pierde audio.	El trabajo presenta prolijidad en los siguientes aspectos: textos e imágenes claras, efectos y transiciones, no se pierde audio.	El trabajo no presenta prolijidad en uno de estos aspectos: textos e imágenes claras, efectos y transiciones, no se pierde audio.	El trabajo no presenta prolijidad más de un aspecto: textos e imágenes claras, efectos y transiciones, no se pierde audio.	El trabajo no presenta prolijidad en la mayoría de los aspectos: textos e imágenes claras, efectos y transiciones, no se pierde audio.
Disciplinar	Plantea una posible solución de la problemática ambiental desde una dimensión, considera el tipo de muestra y el efecto del Imidacloprid en ellos.	Plantea parcialmente una posible solución de la problemática ambiental desde una dimensión, considera el tipo de muestra y el efecto del Imidacloprid en ellos.	Plantea parcialmente una posible solución de la problemática ambiental desde una dimensión poco clara, considera el tipo de muestra y el efecto del Imidacloprid en ellos no lo expresa con la suficiente claridad.	Plantea una posible solución de la problemática ambiental utilizando parcialmente una dimensión, considerando parcialmente el tipo de muestra y el efecto del Imidacloprid en ellos.	Plantea no plantea solución de la problemática ambiental desde de una dimensión, no considera el tipo de muestra ni el efecto del Imidacloprid en ellos.
Puntualidad	Entrega su trabajo en el tiempo acordado	Entrega su trabajo a las pocas horas después de la fecha acordada.	Entrega su trabajo en nuevo plazo acordado	Entrega su trabajo a las pocas horas después del nuevo plazo acordado	Entrega su trabajo fuera del 2º plazo acordado